Bildungswärmen von Aromaten-Metall-Komplexen

und

Darstellung eines neuartigen Siebenring-π-Komplexes am Chrom

Arno Redeziegel

1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545804_0007

Bildungswärmen von Aromaten-Metall-Komplexen

und

Darstellung eines neuartigen Siebenring-π-Komplexes am Chrom

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Arno Reckziegel

aus

Dillingen-Saar

1962

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Berichterstatter: Prof. Dr. E. O. Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 14. NOV. 1962

Satz und Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1959 bis 1962 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer, möchte ich für seine vielen wertvollen Anregungen, seine großzügige Unterstützung, seine freundliche Anteilnahme und das mir stets entgegengebrachte persönliche Vertrauen meinen herzlichsten Dank ausdrücken.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. E. Wiberg bin ich für die Überlassung wertvoller Institutsmittel zu großem Dank verbunden.

Herrn Dr. H. P. Fritz schulde ich herzlichen Dank für die Deutung von IR-Spektren und viele wertvolle Diskussionen.

Meinen tiefen Dank möchte hier auch dem Verband der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausdrücken, die mich beide durch Gewährung eines Stipendiums unterstützten.

Weiter bedanke ich mich an dieser Stelle herzlich bei Herrn A. Ochs für die rasche und sachkundige Durchführung zahlreicher Glasarbeiten.

Inhaltsübersicht

Seite

A. Einleitung 1

B. Bildungswärmen von Aromaten-Metall-Komplexen 2

I. Theoretische Grundlagen 2

1. Definitionen und Problemstellung 2
2. Die Bestimmungsmethode 3

II. Die Berechnung der Bildungswärmen im Gaszustand 4

1. Der Aufbau der Tabellen 4
a. Di-benzol-chrom(0) 5
b. Di-mesitylen-chrom(0) 6
c. Di-pseudocumol-chrom(0) 7
d. Di-benzol-molybdän(0) 8
e. Di-benzol-vanadin(0) 9
f. Di-cyclopentadienyl-chrom(II) 10
g. Cyclopentadienyl-benzol-chrom(I) 11
2. Die Fehlergrenzen 11

III. Die Diskussion der Ergebnisse 14

1. Einleitende Bemerkungen 14
2. Die Deutung der berechneten Bildungswärmen 20
a. Die Gruppe Di-benzol-chrom(0), Di-mesitylen-chrom(0), Di-pseudocumol-chrom(0) 24
b. Die Gruppe Di-benzol-chrom(0), Di-benzol-molybdän(0), Di-benzol-vanadin(0) 26
c. Die Gruppe Di-benzol-chrom(0), Di-cyclopentadienyl-chrom(II), Cyclopentadienyl-benzol-chrom(I) 28
d. Vergleiche mit anderen Aromaten-Metall-Komplexen 30

C. Präparative Untersuchungen zur Darstellung eines neuartigen Siebenring-π-Komplexes am Chrom 31

1. Allgemeine Vorbemerkungen 31
2. Darstellung und Eigenschaften des Produktes $CrC_{13}H_{15-16}$ 32
3. Die Struktur der Verbindung 35

Seite

D. Experimenteller Teil 44

I. Die Bestimmung der Verbrennungswärmen 44

1. Allgemeine Bemerkungen zur Meßmethodik 44
2. Die Meßreihen 46
a. Di-pseudocumol-chrom(0) 46
b. Di-benzol-molybdän(0) 47
c. Di-benzol-vanadin(0) 48
d. Di-cyclopentadienyl-chrom(II) 49
e. Cyclopentadienyl-benzol-chrom(I) 49

II. Präparate 50

1. Substanzen für die Verbrennungswärmen 50
2. Die Umsetzung von Chrom(III)-chlorid mit Cycloheptatrien und Äthylgrignard 52
a. Ausgangsverbindungen 52
b. Reaktion und Aufarbeitung 53

E. Zusammenfassung 56

Literaturverzeichnis 61

A. Einleitung

In den wenigen Jahren, die seit der Entdeckung des Ferrocens, des Di-cyclopentadienyl-eisens (II) [1], sowie des Di-benzol-chroms (0) [2] vergangen sind, wurden von einer großen Zahl von Metallen Di-Aromaten-Metall-Komplexe mit zentrisch gebundenen Ringen dargestellt. Bei den bisher bekannt gewordenen sog. "Doppelkegel"- oder "sandwich"-Verbindungen wendet sich das Interesse immer mehr theoretischen Fragen zu über Art und Stärke der Bindung, über die Verteilung von Ladungen auf den Ringen und dem Metall, über die Symmetrie des Komplexes und anderes mehr. Das war der Anlaß zu Untersuchungen nach den verschiedensten Methoden, von denen etwa genannt seien IR-, UV-, Raman-Analyse, kernmagnetische Resonanz, Massenspektroskopie, Bestimmung von Dipolmomenten, um nur einige wenige anzuführen; zugleich eröffnete sich hier auch der Kalorimetrie, einem der ältesten physikalisch-chemischen Meßverfahren, ein neues, besonders lohnendes Problemgebiet.

Kalorimetrische Messungen führen zu genauen Werten für Ring-Metall-Bildungswärmen, sind also eine Grundlage für die Berechnung von Bindungsenergien. Im Anschluß an frühere Untersuchungen an Aromaten-Metall-Komplexen [3] wurden daher im Rahmen dieser Arbeit Bildungswärmen ermittelt, die Aussagen ermöglichen sollten über den Einfluß von Methyl-Substituenten am Sechsring-Aromaten bei gleichem Metall, über die Abhängigkeit der thermodynamischen Stabilität des Komplexes vom Metall bei gleichem Ring sowie über ihre Änderung beim Übergang vom Sechs- zum Fünfring am gleichen Metall. Die Ergebnisse dieser kalorimetrischen Messungen wurden mit denen anderer Untersuchungsmethoden verglichen.

Die am kristallinen Di-benzol-chrom (0) gemessene sog. Cyclohexatrien-Verzerrung der Ringe [4] ließ vermuten, daß eine Ringverbindung mit drei konjugierten, aber nicht aromatischen Doppelbindungen einen stabilen Komplex mit Chrom bilden kann, daß also ein Bis-cycloheptatrien-chrom (0) prinzipiell existenzfähig sein sollte. Man kennt inzwischen neben Benzol-chrom-tricarbonyl ein Cycloheptatrien-chrom-tricarbonyl [5], dessen Stabilität über Erwarten groß ist. Ausgangspunkt des präparativen Teils dieser Arbeit war daher der Versuch, ein dem Di-benzol-chrom (0) entsprechendes Bis-cycloheptatrien-chrom (0) darzustellen.

B. Bildungswärmen von Aromaten-Metall-Komplexen

I. Theoretische Grundlagen

1. Definitionen und Problemstellung

In der Thermodynamik ist die Bildungswärme einer Verbindung definiert als Reaktionsenthalpie aus den Elementen bei 25°C und 1 Atm. Sie wird in dieser Einschränkung zur Vermeidung von Mißverständnissen auch Standard-Bildungswärme genannt und durch das Symbol ΔH^{0}_{298} gekennzeichnet. Unter Änderung der Enthalpie versteht man Änderung eines Energiezustandes bei konstantem Druck. Neben der Enthalpie (Symbol: H) ist als wichtige thermodynamische Größe die sog. Innere Energie zu erwähnen (Symbol: E). ΔE stellt die Änderung eines Energiezustandes bei konstantem Volumen dar. Ein negatives Vorzeichen von ΔE oder ΔH bezeichnet eine exotherme Reaktion. Bildungswärmen von Elementen werden als 0 definiert. Kommt ein Element in mehreren Modifikationen vor, so wird der bei 25°C und 1 Atm stabilsten die Standard-Bildungswärme 0 zugesprochen.

Bildungswärmen chemischer Verbindungen können nur selten direkt gemessen werden. In den meisten Fällen ist eine der Enthalpieänderung ΔH^{0}_{298} entsprechende Reaktion nicht durchzuführen. Man greift daher häufig auf Verbrennungswärmen als Ausgangspunkt für die Bestimmung von Bildungswärmen zurück. Es ist eines der Grundprinzipien der Thermodynamik, daß das Ergebnis derartiger Berechnungen vom Wege unabhängig ist (HESSscher Satz).

Bei den sog. "sandwich"-Komplexen des Typs $Fe(C_5H_5)_2$ oder $Cr(C_6H_6)_2$ ist die Standard-Bildungswärme zwar ein Maß für die thermodynamische Stabilität des festen Komplexes, bezogen auf die Elemente, sagt aber nichts aus über die Stärke der Bindung zwischen den beiden Ringen und dem zentralen Metall. Dagegen läßt sich die Wärmetönung der Reaktion gasförmiger Aromaten mit gasförmigem Metall zu gasförmigem Aromaten-Metall-Komplex direkt auf die Ring-Metall-Bindung zurückführen und beansprucht daher besonderes Interesse. Sinn der Umrechnung auf den Gaszustand ist es, die Gitterenergien der Metalle und der festen Aromaten-Metall-Komplexe, sowie die in flüssigen Aromaten zwischen den einzelnen Molekülen wirkenden Anziehungskräfte zu eliminieren. Bei den Cyclopentadienyl-Metall-Komplexen muß das gasförmige C_5H_5-Radikal in die Reaktionsgleichung eingesetzt werden.

Im folgenden wird die spezielle Bildungswärme des gasförmigen Aromaten-Metall-Komplexes aus gasförmigem Metall und gasförmigem Aromaten als "Bindungswärme" bezeichnet, um den direkten Zusammenhang mit der Ring-Metall-Bindung zu verdeutlichen. Das Symbol $\Delta H_{298g}^{L\text{-}Me}$ soll sie von der sog. Standard-Bildungswärme (ΔH_{298}^{o}) unterscheiden. Die Indices L-Me und g stehen für Ligand-Metall und Gaszustand. $\Delta H_{298g}^{L\text{-}Me}$ bezieht sich auf die Summe der Energien aus kovalenter und elektrostatischer Bindung (letztere durch Anziehung der Ladungen auf den Ringen und dem Metall) und ist daher unabhängig vom Bindungstyp anwendbar.

2. Die Bestimmungsmethode

Die oben definierten "Bindungswärmen" der Aromaten-Metall-Komplexe werden aus den Verbrennungswärmen berechnet. Die kalorimetrisch ermittelte Wärmetönung dieser Oxydation entspricht einer Änderung der Inneren Energie, da die Verbrennung in der BERTHELOTschen Bombe, also bei konstantem Volumen erfolgt. Man erhält daraus die Enthalpieänderung nach der Gleichung:
$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$. Δn stellt ganz allgemein die Änderung der Molzahlen aller in der Reaktionsgleichung stehender gasförmiger Elemente oder Verbindungen dar. Im speziellen Falle der Verbrennung von Aromaten-Metall-Komplexen bezieht sich Δn auf Sauerstoff $[O_{2(g)}]$ und Kohlendioxyd $[CO_{2(g)}]$ und ist immer negativ, wenn die Reaktionsgleichung in Richtung auf die Verbrennungsprodukte geschrieben wird. Es folgt daraus ein $-\Delta H$ größer als $-\Delta E$.

Aus der Enthalpieänderung der Verbrennungsgleichung berechnet man mit Hilfe der Bildungswärmen (ΔH_{298}^{o}) von CO_2 und H_2O sowie des gebildeten Metalloxyds die Standard-Bildungswärme des Komplexes. Bei den "sandwich"-Verbindungen mit Sechsring-Aromaten (Benzol und Derivate) gelangt man über die Bildungswärmen (ΔH_{298}^{o}) und Verdampfungswärmen der Aromaten, die Sublimationswärme des Metalls und des Aromaten-Metall-Komplexes zu den "Bindungswärmen" ($\Delta H_{298g}^{L\text{-}Me}$). Bei den Di-cyclopentadienyl-Metall-Komplexen benötigt man zur Berechnung der "Bindungswärme" ($\Delta H_{298g}^{L\text{-}Me}$) die Bildungsenthalpie des gasförmigen C_5H_5-Radikals, bezogen auf $C_{(f)}$ und $H_{2(g)}$, die aus der Bildungswärme von Cyclopentadien $[C_5H_6]$, der Verdampfungswärme dieser Verbindung und der für die Abspaltung eines H aus C_5H_6 erforderlichen Energie bestimmt werden kann.

Alle diese Werte können mit Ausnahme der Sublimationswärmen der Aromaten-Metall-Komplexe in Tabellen nachgeschlagen werden. Letztere sind aus der Steigung der Dampfdruckkurve zu berechnen, für die in den meisten Fällen ausreichende Meßwerte vorliegen [6].

II. Die Berechnung der Bildungswärmen im Gaszustand

1. Der Aufbau der Tabellen

Die Umrechnung auf die als "Bindungswärme" bezeichnete Bildungswärme im Gaszustand wird in allen Fällen einheitlich durchgeführt. Für Di-benzol-chrom(0), Di-mesitylen-chrom(0) und Di-pseudocumol-chrom(0) liegen ältere Berechnungen vor [3]. Die "Bindungswärmen" dieser Aromaten-Metall-Komplexe werden hier mit Hilfe desselben neueren Zahlenmaterials noch einmal bestimmt, das auch bei Di-benzol-molybdän(0), Di-benzol-vanadin(0), Di-cyclopentadienyl-chrom (II) und Cyclopentadienyl-benzol-chrom (I) Verwendung findet. In den ersten drei Tabellen werden zum Vergleich die älteren Berechnungen (linke Spalte) zusammen mit den neueren (rechte Spalte) aufgeführt. Es wird ganz allgemein darauf verzichtet, die neueren Werte (es handelt sich bei allen um Enthalpieänderungen in kcal/Mol) auf eine Stelle hinter dem Komma anzugeben, da die ermittelten Fehlergrenzen weitaus höher liegen.

a. Di-benzol-chrom(0)

Die Messung der Verbrennungswärme und die Bestimmung der Bildungswärme im Gaszustand von Di-benzol-chrom(0) ist schon beschrieben worden [3].

Verbrennungswärme nach Schreiner: $\Delta E = -1723.7 \pm 2$ kcal/Mol; daraus wurde eine Enthalpieänderung von $\Delta H = -1725.4 \pm 2.0$ kcal/Mol berechnet.

Tabelle 1

		ΔH in kcal/Mol	
$12\ CO_{2g} + 6\ H_2O_{fl} + 0.5\ Cr_2O_{3f}$ [33]	$\longrightarrow Cr(C_6H_6)_{2f} + 15.75\ O_{2g}$	+1725.4	+1725
$12\ C_f + 6\ H_{2g} + Cr_f + 15.75\ O_{2g}$	$\longrightarrow 12\ CO_{2g} + 6\ H_2O_{fl} + 0.5\ Cr_2O_{3f}$	-1672.7	-1674 [8]
$12\ C_f + 6\ H_{2g} + Cr_f$	$\longrightarrow Cr(C_6H_6)_{2f}$	+ 52.7	+ 51
$2\ C_6H_{6fl}$	$\longrightarrow 12\ C_f + 6\ H_{2g}$	- 22.4	- 23 [9]
$2\ C_6H_{6fl} + Cr_f$	$\longrightarrow Cr(C_6H_6)_{2f}$	+ 30.3	+ 28
$2\ C_6H_{6g}$	$\longrightarrow 2\ C_6H_{6fl}$	- 16.2	- 16 [9]
Cr_g	$\longrightarrow Cr_f$	- 89.4 [7]	- 81 [6]
$Cr(C_6H_6)_{2f}$	$\longrightarrow Cr(C_6H_6)_{2g}$	+ 18.7 [3]	+ 18 [6]
$2\ C_6H_{6g} + Cr_g$	$\longrightarrow Cr(C_6H_6)_{2g}$	- 56.6	- 51

Ergebnis: $\Delta H^{L\text{-}Me}_{298\,g} = -51$ kcal/Mol (nach den neueren Berechnungen)

b. Di-mesitylen-chrom(0)

Verbrennungswärme nach Schreiner: $\Delta E = -2634.0 \pm 3.0$ kcal/Mol; daraus wurde eine Enthalpieänderung von $\Delta H = -2638.0 \pm 3.0$ kcal/Mol berechnet.

Tabelle 2

	ΔH in kcal/Mol	
$18\ CO_{2g} + 12\ H_2O_{fl} + 0.5\ Cr_2O_{3f} \longrightarrow Cr(C_9H_{12})_{2f} + 24.75\ O_{2g}$	+2638.0	+2638
$18\ C_f + 12\ H_{2g} + Cr_f + 24.75\ O_{2g} \longrightarrow 18\ CO_{2g} + 12\ H_2O_{fl} + 0.5\ Cr_2O_{3f}$	-2646.7	-2648
$18\ C_f + 12\ H_{2g} + Cr_f \longrightarrow Cr(C_9H_{12})_{2f}$	- 8.7	- 10
$2\ C_9H_{12fl} \longrightarrow 18\ C_f + 12\ H_{2g}$	+ 26.0 [10]	+ 30 [9]
$2\ C_9H_{12fl} + Cr_f \longrightarrow Cr(C_9H_{12})_{2f}$	+ 17.3	+ 20
$2\ C_9H_{12g} \longrightarrow 2\ C_9H_{12fl}$	- 17.2	- 23 [9]
$Cr_g \longrightarrow Cr_f$	- 89.4 [7]	- 81 [8]
$Cr(C_9H_{12})_{2f} \longrightarrow Cr(C_9H_{12})_{2g}$	+ 15.4 [+]	+ 16 [+)]
$2\ C_9H_{12g} + Cr_g \longrightarrow Cr(C_9H_{12})_{2g}$	- 73.9	- 68

$[C_9H_{12} = 1.3.5\text{-}C_6H_3(CH_3)_3]$

Ergebnis: $\Delta H^{L\text{-}Me}_{298\,g} = -68$ kcal/Mol (nach neueren Berechnungen).

+) In diesem Falle konnten nur die Verdampfungswärmen der geschmolzenen Substanz berechnet werden. Die Sublimationswärmen sind daher nur Schätzwerte.

c. Di-pseudocumol-chrom(0)

Die Berechnung wird in Analogie zu Di-benzol-chrom(0) und Di-mesitylen-chrom(0) durchgeführt.

Gemessen wurde die Verbrennungswärme $\Delta E = -2636.0 \pm 1.9$ kcal/Mol.
Daraus errechnet sich $\Delta H = -2640.0 \pm 1.9$ kcal/Mol.

Tabelle 3

	ΔH in kcal/Mol	
$18\ CO_{2g} + 12\ H_2O_{fl} + 0.5\ Cr_2O_{3f} \longrightarrow Cr(C_9H_{12})_{2f} + 24.75\ O_{2g}$	+2640.0	+2640
$18\ C_f + 12\ H_{2g} + Cr_f + 24.75\ O_{2g} \longrightarrow 18\ CO_{2g} + 12\ H_2O_{fl} + 0.5\ Cr_2O_{3f}$	-2646.7	-2648 [8]
$18\ C_f + 12\ H_{2g} + Cr_f \longrightarrow Cr(C_9H_{12})_{2f}$	- 6.7	- 8
$2\ C_9H_{12fl} \longrightarrow 18\ C_f + 12\ H_{2g}$	+ 29.8 [10]	+ 29 [9]
$2\ C_9H_{12fl} + Cr_f \longrightarrow Cr(C_9H_{12})_{2fl}$	+ 23.1	+ 21
$2\ C_9H_{12g} \longrightarrow 2\ C_9H_{12fl}$	- 17.5	- 23 [9]
$Cr_g \longrightarrow Cr_f$	- 89.4 [7]	- 81 [8]
$Cr(C_9H_{12})_{2f} \longrightarrow Cr(C_9H_{12})_{2g}$	+ 8.0 [+)]	+ 8 [+)]
$2\ C_9H_{12g} + Cr_g \longrightarrow Cr(C_9H_{12})_{2g}$	- 75.8	- 75

$[C_9H_{12} = 1.2.4\text{-}C_6H_3(CH_3)_3]$

Ergebnis: $\Delta H_{298\,g}^{L\text{-}Me} = -75$ kcal/Mol (nach neueren Berechnungen).

[+)] Siehe Seite 6.

d. Di-benzol-molybdän(0)

Gemessen wurde eine Verbrennungswärme von $\Delta E = -1787.1 \pm 2.2$ kcal/Mol
und daraus eine Enthalpieänderung von $\Delta H = -1789.8 \pm 2.2$ kcal/Mol
berechnet.

Tabelle 4

		ΔH in kcal/Mol
$12\ CO_{2g} + 6\ H_2O_{fl} + MoO_{3f}$	$\longrightarrow Mo(C_6H_6)_{2f} + 16.5\ O_{2g}$	+1790
$12\ C_f + 6\ H_{2g} + Mo_f + 16.5\ O_{2g}$	$\longrightarrow 12\ CO_{2g} + 6\ H_2O_{fl} + MoO_{3f}$	-1719 [8]
$12\ C_f + 6\ H_{2g} + Mo_f$	$\longrightarrow Mo(C_6H_6)_{2f}$	+ 71
$2\ C_6H_{6fl}$	$\longrightarrow 12\ C_f + 6\ H_{2g}$	- 23 [9]
$2\ C_6H_{6fl} + Mo_f$	$\longrightarrow Mo(C_6H_6)_{2f}$	+ 48
$2\ C_6H_{6g}$	$\longrightarrow 2\ C_6H_{6fl}$	- 16 [9]
Mo_g	$\longrightarrow Mo_f$	- 156 [8]
$Mo(C_6H_6)_{2f}$	$\longrightarrow Mo(C_6H_6)_{2g}$	+ 23 [6]
$2\ C_6H_{6g} + Mo_g$	$\longrightarrow Mo(C_6H_6)_{2g}$	- 101

Ergebnis: $\Delta H^{L-Me}_{298\ g} = -101$ kcal/Mol

e. Di-benzol-vanadin(0)

Gemessen wurde eine Verbrennungswärme von $\Delta E = -1730.2 \pm 1.8$ kcal/Mol
und daraus eine Enthalpieänderung von $\Delta H = -1732.7 \pm 1.8$ kcal/Mol
berechnet.

Tabelle 5

		ΔH in kcal/Mol
$12\ CO_{2g} + 6\ H_2O_{fl} + 0.5\ V_2O_{5f}$	$\longrightarrow V(C_6H_6)_{2f} + 16.25\ O_{2g}$	+1733
$12\ C_f + 6\ H_{2g} + V_f + 16.25\ O_{2g}$	$\longrightarrow 12\ CO_{2g} + 6\ H_2O_{fl} + 0.5\ V_2O_{5f}$	-1726 [8]
$12\ C_f + 6\ H_{2g} + V_f$	$\longrightarrow V(C_6H_6)_{2f}$	+ 7
$2\ C_6H_{6fl}$	$\longrightarrow 12\ C_f + 6\ H_{2g}$	- 23 [9]
$2\ C_6H_{6fl} + V_f$	$\longrightarrow V(C_6H_6)_{2f}$	- 16
$2\ C_6H_{6g}$	$\longrightarrow 2\ C_6H_{6fl}$	- 16 [9]
V_g	$\longrightarrow V_f$	- 120 [8]
$V(C_6H_6)_{2f}$	$\longrightarrow V(C_6H_6)_{2g}$	+ 9 [6]
$2\ C_6H_{6g} + V_g$	$\longrightarrow V(C_6H_6)_{2g}$	- 143

Ergebnis: $\Delta H^{L\text{-}Me}_{298\ g} = -143$ kcal/Mol

f. Di-cyclopentadienyl-chrom(II)

Gefunden wurde eine Verbrennungswärme von $\Delta E = -1468 \pm 4$ kcal/Mol
und daraus eine Enthalpieänderung von $\Delta H = -1470 \pm 4$ kcal/Mol
berechnet.

Die "Bindungswärme" wird hier auf das gasförmige C_5H_5-Radikal bezogen, dessen Bildungsenthalpie bei analogen Untersuchungen am Ferrocen $[Fe(C_5H_5)_2]$ schon berechnet worden ist [11] und aus dieser Arbeit ohne Veränderung übernommen werden kann.

Tabelle 6a [11]

		ΔH in kcal/Mol
$10\ C_f + 6\ H_{2g}$	$\longrightarrow 2\ C_5H_{6fl}$	+ 51.2
$2\ C_5H_{6fl}$	$\longrightarrow 2\ C_5H_{6g}$	+ 13.7
$2\ C_5H_{6g}$	$\longrightarrow 2\ C_5H_{5g} + H_{2g}$	+ 36
$10\ C_f + 5\ H_{2g}$	$\longrightarrow 2\ C_5H_{5g}$	+ 101

Tabelle 6b

		ΔH in kcal/Mol
$0.5\ Cr_2O_{3f} + 10\ CO_{2g} + 5\ H_2O_g$	$\longrightarrow Cr(C_5H_5)_{2g} + 13.25\ O_{2g}$	+1470
$Cr_f + 10\ C_f + 5\ H_{2g} + 13.25\ O_{2g}$	$\longrightarrow 0.5\ Cr_2O_{3f} + 10\ CO_{2g} + 5\ H_2O_{fl}$	-1418 [8]
$Cr_f + 10\ C_f + 5\ H_{2g}$	$\longrightarrow Cr(C_5H_5)_{2f}$	+ 52
$2\ C_5H_{5g}$	$\longrightarrow 10\ C_f + 5\ H_{2g}$	- 101 [11]
Cr_g	$\longrightarrow Cr_f$	- 81 [8]
$Cr(C_5H_5)_{2f}$	$\longrightarrow Cr(C_5H_5)_{2g}$	+ 16 [6]
$Cr_g + 2\ C_5H_{5g}$	$\longrightarrow Cr(C_5H_5)_{2g}$	- 114

Ergebnis: $\Delta H^{L\text{-}Me}_{298\,g} = -114$ kcal/Mol

g. Cyclopentadienyl-benzol-chrom(I)

Die zur Berechnung von $\Delta H^{L-Me}_{298\,g}$ erforderlichen Zahlenwerte können zum Teil den in dieser Arbeit schon aufgeführten Tabellen 1, 6a und 6b entnommen werden.

Gemessen wurde eine Verbrennungswärme von $\Delta E = -1577 \pm 4$ kcal/Mol
und daraus eine Enthalpieänderung von $\Delta H = -1579 \pm 4$ kcal/Mol
berechnet.

Tabelle 7

		ΔH in kcal/Mol
$0.5\ Cr_2O_{3f} + 11\ CO_{2g} + 5.5\ H_2O_{fl}$	$\longrightarrow (C_5H_5)Cr(C_6H_6)_f + 14.5\ O_{2g}$	+1579
$Cr_f + 11\ C_f + 5.5\ H_{2g} + 13.5\ O_{2g}$	$\longrightarrow 0.5\ Cr_2O_{3f} + 11\ CO_{2g} + 5.5\ H_2O_{fl}$	-1546 [8]
$Cr_f + 11\ C_f + 5.5\ H_{2g}$	$\longrightarrow (C_5H_5)Cr(C_6H_6)_f$	+ 33
C_5H_{5g}	$\longrightarrow 5\ C_f + 2.5\ H_{2g}$	- 51 [11]
C_6H_{6fl}	$\longrightarrow 6\ C_f + 3\ H_{2g}$	- 12 [9]
Cr_g	$\longrightarrow Cr_f$	- 81 [8]
C_6H_{6g}	$\longrightarrow C_6H_{6fl}$	- 8 [9]
$(C_5H_5)Cr(C_6H_6)_f$	$\longrightarrow (C_5H_5)Cr(C_6H_6)_g$	+ 17 [6]
$Cr_g + C_6H_{6g} + C_5H_{5g}$	$\longrightarrow (C_5H_5)Cr(C_6H_6)_g$	- 102

Ergebnis: $\Delta H^{L-Me}_{298\,g} = -102$ kcal/Mol

2. Die Fehlergrenzen

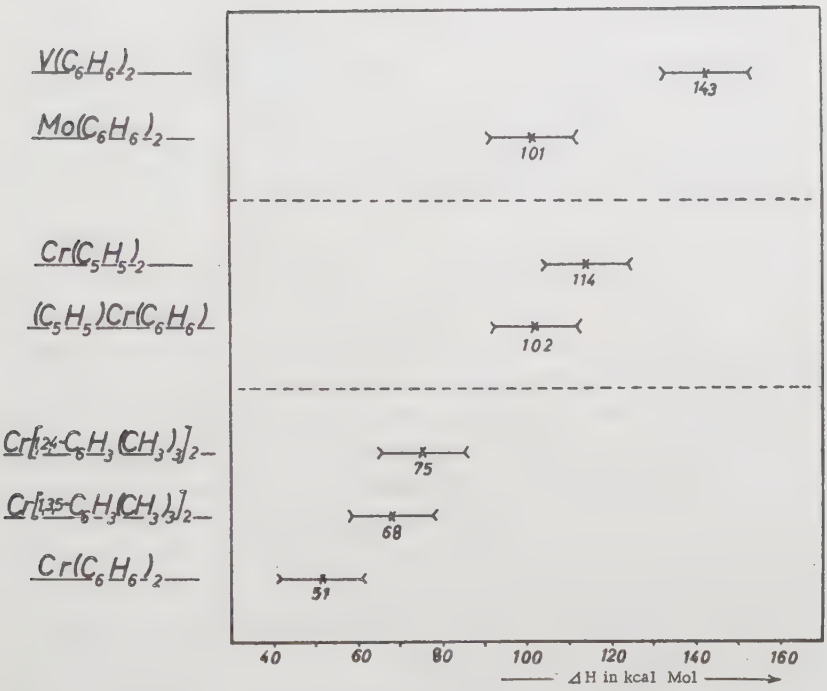
Die bei den Verbrennungswärmen ermittelten Fehlergrenzen lassen sich nicht direkt auf die Bildungswärmen im Gaszustand übertragen. Es müssen die Fehler aller zur Berechnung von ΔH^{L-Me}_{298g} verwendeten Tabellenwerte berücksichtigt werden. Die genaue Bestimmung von ΔH^{L-Me}_{298g} wird erschwert durch uneinheitliche Angaben des für die Tabellen benötigten Zahlenmaterials, je nach der Literaturstelle. So schwankt z.B. die Sublimationswärme des Chroms zwischen 89.4 [7] und 80.5 [8] kcal/Mol, also um mehr als 10%. Um alle Fehler möglichst gering zu halten, wurden Verdampfungs- und Bildungswärmen (ΔH^{o}_{298}) der Aromaten sowie die Sublimationswärmen der Metalle den neuesten und, wenn möglich, immer denselben Nachschlagewerken für thermodynamische Daten entnommen.

In einigen Fällen liegt ein zusätzlicher Unsicherheitsfaktor in den Sublimationswärmen der Aromaten-Metall-Komplexe, die aus den Dampfdruckkurven ermittelt werden. Wegen der verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkte von Dimesitylen-chrom(0) (115°C) und Di-pseudocumol-chrom(0) (52°C) gelang es hier nicht, Dampfdrucke über der festen Substanz aufzunehmen, so daß man bei der Auswertung nur die Verdampfungswärme erhielt. Die Differenz zur Sublimationswärme, die Schmelzwärme, muß geschätzt werden, in Anlehnung an andere Aromaten-Metall-Komplexe, bei denen es möglich gewesen war, sowohl Verdampfungs- als auch Sublimationswärmen zu bestimmen (vgl. Tab. 2 und 3). Ein Vergleich mit Ergebnissen aus Dampfdruckmessungen an verschiedenen Di-cyclopentadienyl-Metall-Komplexen [6] zeigt deutlich, daß es schwierig ist, aus den Verdampfungswärmen auf die Sublimationswärmen zu schließen. Geschätzte Werte sollten daher nicht überbewertet werden.

Bei Cyclopentadienyl-benzol-chrom (I) tritt ebenso wie bei Di-cyclopentadienylchrom (II) die gegenüber früheren Messungen an Aromaten-Metall-Komplexen höhere Fehlergrenze der Verbrennungswärmen (Tab. 6b und 7) ins Gewicht.

Bei kritischer Abschätzung ergibt sich ein maximaler Fehler der "Bindungswärmen" von $\pm$10 kcal/Mol. In der Tabelle 8 sind alle aus den Tabellen 1 bis 7 berechneten ΔH^{L-Me}_{298g}-Werte zusammen mit den maximalen Fehlergrenzen (dargestellt durch die Länge des waagerechten Striches) aufgeführt.

Tabelle 8



Die Bildungswärmen im Gaszustand und ihre Fehlergrenzen

III. Diskussion der Ergebnisse

1. Einleitende Bemerkungen

Es ist nun von besonderem Interesse, welche Folgerungen sich aus den bisher berechneten thermodynamischen Daten ableiten lassen. Grundlage aller Erörterungen sei die sog. Standard-Bildungswärme (ΔH^0_{298}) und die als "Bindungswärme" (ΔH^{L-Me}_{298g}) definierte sog. Bildungswärme im Gaszustand, die ein Maßstab ist für die Bildungstendenz des π-Komplexes, also für die Enthalpiedifferenz der Grundzustände gasförmiger Aromaten und Metalle einerseits und des gasförmigen Aromaten-Metall-Komplexes andererseits.

Stellt man die Frage nach dem Energieinhalt einer "sandwich"-Verbindung in der ganz allgemeinen Form, ob z.B. Ferrocen energiereicher sei als Di-benzolchrom(0), so liest man die Antwort zweckmäßig aus der Bildungsenthalpie des Komplexes ab, bezogen auf die Elementbausteine Kohlenstoff, Wasserstoff und Metall in ihren Grundzuständen. Um eine energetische Größe zu erhalten, als Ausdruck für die thermodynamische Stabilität des einzelnen Moleküls, die durch die Gitterenergie im festen Zustand nicht mitbestimmt wird, rechnet man die Standard-Bildungswärme ΔH^0_{298} auf den gasförmigen Aromaten-Metall-Komplex um. Diese neuen, als ΔH^0_{298g} bezeichneten Werte unterscheiden sich von ΔH^0_{298} nur durch die Sublimationswärme des Komplexes. Man erhält durch den Vergleich der Bildungsenthalpien ΔH^0_{298g} der freien Ringe untereinander mit denen entsprechender Aromaten-Metall-Komplexe einen guten Überblick über die Änderung der thermodynamischen Stabilität.

Die Frage nach der Stärke der Ring-Metall-Bindung steht in engem Zusammenhang mit der Deutung der "Bindungswärme" ΔH^{L-Me}_{298g}. Entsprechend ihrer Definition ist die "Bindungswärme" die Differenz im Energieinhalt der freien Ringe und des Metallatoms auf der einen Seite und des Aromaten-Metall-Komplexes andererseits. ΔH^{L-Me}_{298g} wird also bei gleichem Metall um so größer werden, je stabiler der Komplex ist und je energiereicher die freien Ringe sind. Man kann den Energieinhalt aller hier behandelter Moleküle durch die Bildungsenthalpie ΔH^0_{298g} ausdrücken und erhält dann bei gleichem Metall die "Bindungswärme" als Bezugsgröße zwischen der thermodynamischen Stabilität der freien Ringe und derjenigen des Komplexes. Da aber die Komplexbildung im wesentlichen zwischen den π-Elektronen der aromatischen Ringe und d-, s- und p-Orbitalen des Metallatoms stattfindet, das σ-Ringgerüst in den meisten Fällen keine großen

Änderungen erfährt, muß man zur Bestimmung des Energieinhalts der Ring-Metall-Bindung die "Bindungswärme" in Beziehung zum Energieinhalt des π-Elektronensystems der freien Ringe setzen.

Das ist besonders wichtig für den Vergleich von Fünfring- und Sechsring-π-Komplexen. Bei den ersteren geht man zur Berechnung von ΔH^{L-Me}_{298g} vom Cyclopentadienyl-Radikal $C_5H^*_{5(g)}$ aus [+], das viel energiereicher ist als das gasförmige Benzol $C_6H_{6(g)}$ (vgl. Tab. 1 und 6a). Allein wegen dieses Unterschiedes im Energieinhalt der freien Ringe wird die "Bindungswärme" eines Fünfring-Komplexes nahezu immer bei höheren Werten liegen als in der entsprechenden Sechsring-Verbindung, ohne daß man daraus Schüsse auf den Energieinhalt der Ring-Metall-Bindung ziehen darf. Die Energiedifferenz des π-Elektronensystems von $C_5H^*_{5(g)}$ und $C_6H_{6(g)}$ läßt sich nun mit einer Genauigkeit abschätzen, die für Überlegungen im Rahmen dieser Arbeit vollkommen ausreicht. Die Bildungsenthalpie ΔH^0_{298g} steigt vom Fünf- zum Sechsring hin um etwas mehr als 30 kcal/Mol an (vgl. Tab. 1, 6a und 10). Diese beträchtliche Zunahme ist aber nicht nur durch den Energieinhalt des π-Elektronensystems bedingt, sondern beruht zum Teil auch auf der Änderung in der Zahl der σ-Bindungen. C_6H_6 ist nämlich um eine C-H- und eine σ-C-C-Bindung reicher als C_5H_6, so daß Benzol allein bezüglich des σ-Gerüsts im Ring eine etwas höhere Bildungsenthalpie haben sollte als das Cyclopentadienyl-Radikal. Vergleicht man die Zunahme der Bildungsenthalpie ΔH^0_{298g} in homologen Reihen gesättigter Kohlenwasserstoffe von ketten- und ringförmiger Struktur, so beträgt die Korrektur für die größere Zahl der σ-Bindungen im Benzol wahrscheinlich nicht mehr als 5-7 kcal/Mol [9]. Dieser geringe Unterschied fällt kaum ins Gewicht, so daß der Energieinhalt des π-Elektronensystems von $C_6H_{6(g)}$ zu $C_5H^*_{5(g)}$ in einer Größenordnung von 25 kcal/Mol ansteigen dürfte.

Durch diese Betrachtungsweise läßt sich auch quantitativ ganz gut erklären, wie weit die Höhe der "Bindungswärme" allein auf den Energiezustand der freien Ringe zurückgeführt werden kann. Berechnet man also für die Verbindung $Me(C_5H_5)_2$ ein ΔH^{L-Me}_{298g}, das gegenüber dem Komplex $Me(C_6H_6)_2$ um 50 kcal/Mol höher liegt, so ist für beide der Energieinhalt der Ring-Metall-Bindung etwa gleich groß. Erst eine Zunahme der "Bindungswärme" vom Sechsring- zum

---

[+] Es ist leider im Augenblick noch nicht möglich, ausgehend vom Anion $C_5H_5^-$ Ring-Metall-Bindungsenergien zu bestimmen, da man die Bildungswärme des aromatisierten Fünfrings nicht kennt.

Fünfring-Komplex in einer Größenordnung von mindestens 65 kcal/Mol ließe die Folgerung zu, daß für den Fünfring die Ring-Metall-Bindung deutlich energieärmer, also stabiler sei. Man erhält also durch Eliminierung der Unterschiede im Energieinhalt des π-Elektronensystems von $C_5H_{5(g)}$ und $C_6H_{6(g)}$ bezüglich der Ring-Metall-Bindung im Komplex einen Vergleichsmaßstab für die relative thermodynamische Stabilität der Ring-Metall-Bindung.

Von besonders großem Interesse ist die Abhängigkeit der "Bindungswärme" vom Valenzzustand des Zentralmetalls. Das Metall erfährt nämlich durch die Komplexbildung weitgehende Veränderungen in seiner elektronischen Struktur. Durch die sog. π-Bindung eines Aromaten an ein Übergangsmetall wird in vielen Fällen die Paarung aller oder einiger der Elektronen erzwungen, die im freien Metall d-Orbitale einfach besetzt halten. Chrom hat z.B. im Grundzustand die Elektronenkonfiguration d^5s. Im diamagnetischen Di-benzol-chrom(0) sind diese sechs Elektronen wahrscheinlich in drei d-Orbitalen gepaart, so daß die Bindung von 12 π-Elektronen zweier Moleküle Benzol die Auffüllung der leeren d^2sp^3-Orbitale des Metalls zur Edelgaskonfiguration bewirkt. Das wird in der folgenden Abbildung mit Hilfe des üblichen Schemas gezeigt.

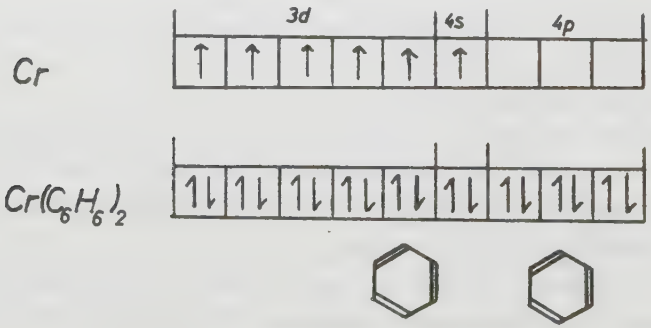


Abb. 1

Die Verschiebung der Elektronen des Chroms aus d^5s nach d^6 (t_{2g}) erfordert nach russischer Ansicht [12a] für den speziellen Fall des Di-benzol-chrom(0) eine Energiezuführung von 184 kcal/Mol, ein Betrag, der durch die Komplexbildung aufgebracht werden muß. Diese Anregungsenergie für den Übergang $Metall_{(frei)} \longrightarrow Metall_{(gebunden)}$ wird im Rahmen dieser Arbeit als

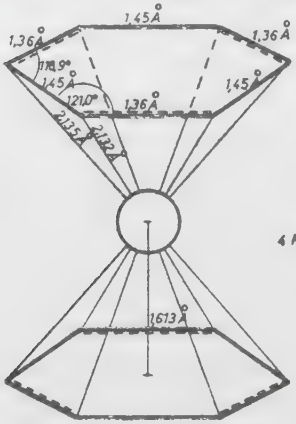
Promotionsenergie bezeichnet. Sie ist bei einer Reihe von Metallen für den speziellen Fall der Komplexbildung mit Aromaten abgeschätzt worden [12]. Es kann dabei allerdings nicht immer zwischen zwei oder mehr Möglichkeiten eindeutig entschieden werden, da die Elektronen im Zentralmetall der "sandwich"-Verbindung verschiedene Orbitale besetzen können. Wenn jedoch im Komplex die Überlappung bestimmter, gefüllter Orbitale des Metalls (t_{2g}) mit leeren des Aromaten (t_{2g}) begünstigt wird - man bezeichnet das als die sog. Rückbindung - dann ist die Promotionsenergie zu diesen als wahrscheinlich anzunehmen. Daher wird für Chrom in Di-benzol-chrom(0) die Besetzung der Orbitale d_{xy}, d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$ durch die sechs Elektronen aus d^5s erwogen und dafür die Promotionsenergie von 184 kcal/Mol berechnet [12a].

Starke Unterschiede in den Promotionsenergien sind nicht nur für Di-benzol-chrom(0) und Di-benzol-molybdän(0) vorauszusetzen, sondern auch für Di-benzol-chrom(0) und Di-cyclopentadienyl-chrom(II), da in den beiden letzteren Komplexen zwar die Metalle gleich sind, aber verschiedene Valenzzustände besitzen. Selbst in Di-benzol-chrom(0) und Di-mesitylen-chrom(0) darf vielleicht für Chrom nicht ganz dieselbe Promotionsenergie angenommen werden, obgleich beide π-Komplexe Sechsring-Aromaten am gleichen Metall tragen. Man muß mit der Möglichkeit rechnen, daß Benzol und Mesitylen im Sinne der Liganden-Feld-Theorie [13] einen unterschiedlichen Einfluß auf den Energiezustand der d-Orbitale des Chroms ausüben. Die Bedeutung der Liganden-Feldstärke für Bindungsbetrachtungen an Aromaten-Metall-Komplexen läßt sich jedoch im Augenblick noch nicht abschätzen.

Es sei weiter darauf hingewiesen, daß die Höhe der "Bindungswärme" auch davon abhängen kann, ob die Bindung eines Aromaten an das Metall eine Verformung des Ringgerüsts zur Folge hat, die sich auf den Energieinhalt der Ring-Metall-Bindung auswirken kann. Über die Struktur der Ringe in Aromaten-Metall-Komplexen ist jedoch bisher nur wenig bekannt geworden. Im Augenblick liegt nur für Di-benzol-chrom(0) eine genaue Röntgenstrukturanalyse vor, durch die eine gegenüber dem freien Benzol merkliche Verzerrung der Ringe in Richtung auf ein in freier Form nicht existierendes Cyclohexatrien festgestellt werden konnte [4]. Die Ergebnisse dieser Vermessung sind der folgenden Abbildung zu entnehmen.

Röntgenstruktur-Analyse des $Cr(C_6H_6)_2$

nach E. FILLINEK u. J. LINDQUIST 1960



Kubisches Gitter
Raumgruppe Pa3
4 Moleküle pro Elementarzelle
$a = 9{,}667$ Å

Abb. 2

Es ließ sich allerdings bis jetzt noch nicht mit Sicherheit entscheiden, ob diese Verzerrung nur im Kristall vorkommt oder eine Moleküleigenschaft des Dibenzol-chrom(0) ist. BERRY [14] berechnete, daß die Cyclohexatrienstruktur der beiden Ring-Liganden um etwa 13 kcal/Mol energieärmer sei, als es in einem Komplex mit gleichem C-C-Abstand innerhalb der Ringe der Fall wäre. Diese Stabilisierungsenergie liegt in einer Größenordnung, daß sie durch den Einfluß des Kristallfeldes durchaus zu erklären wäre. Eine befriedigende Antwort auf diese Frage ist daher unbedingt abzuwarten, bevor die sog. Cyclohexatrien-Verzerrung für Bindungsbetrachtungen herangezogen werden darf.

Wenn auch bei anderen Aromaten-Metall-Komplexen Untersuchungen zu diesem Problem noch nicht durchgeführt worden sind, so darf man doch wohl mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß die Struktur der gebundenen Ringe nicht dieselbe ist wie im Ausgangszustand vor der Komplexbildung. Es kann sich dabei nicht nur um Veränderungen in den C-C-Abständen des Ringskeletts handeln, sondern es ist auch möglich, daß in manchen Fällen H-Atome oder, wie beim Di-toluol-chrom-jodid [15], Substituenten am Ring im Komplex aus der Ebene des Ringes abgebogen sind. Jede Strukturverformung erfordert eine gewisse Anregungsenergie, die bei Aromaten-Metall-Komplexen von Fall zu Fall verschieden sein sollte.

Über die Größenordnung der entsprechenden Ring-Anregungsenergien sind jedoch nur vage Schätzungen möglich. Man weiß z.B., daß sie sich für Benzol in einem ziemlich großen Bereich bewegen können, da nach COULSON für die

völlige Aufhebung der Delokalisierung der π-Bindungen in Benzol maximal 65-75 kcal/Mol benötigt werden [16]. Solange aber nichts Genaues darüber bekannt ist, muß man sich mit der Feststellung begnügen, daß sehr hohe Ring-Anregungsenergien niedrige "Bindungswärmen" zur Folge haben können.

Bei einigen Metall-Carbonylen wurde durch Summierung der hier als "Bindungswärme" bezeichneten Bildungswärmen im Gaszustand und der Promotionsenergien eine die Bindung betreffende energetische Größe berechnet [+)]. Man hat dort durch vergleichende Betrachtung einer Reihe dieser Summen gefunden, daß die Energie der Mn-Mn-Bindung im dimeren Mangan-Carbonyl $Mn_2(CO)_{10}$ bei ungefähr $^2/_3$ der Mn-CO-Bindungsenergie liegt [17]. In Analogie dazu erhält man für Di-benzol-chrom(0) durch Addition der "Bindungswärme", der Promotionsenergie und einer aus energetischen Betrachtungen abschätzbaren Ring-Anregungsenergie von 30 kcal/Mol Benzol einen Betrag in der Größenordnung von 300 kcal/Mol. Es ist noch nicht klar, welche physikalische Bedeutung diesem Wert zukommt und ob man ihn, zumindest in einer gewissen Annäherung, als Ausdruck für die Energie nehmen darf, die durch Überlappung der π-Orbitale der Ringe mit s-, p- und d-Orbitalen des Metalls freigesetzt wird.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß bis jetzt die aus den Verbrennungswärmen berechneten Daten, die Bildungsenthalpien ΔH^0_{298} und $\Delta H^0_{298\,g}$ sowie die sog. Bindungswärme, das einzig Gesicherte darstellen und jeder Schritt darüber hinaus mit Vorsicht unternommen werden sollte. Da verschiedene, die Ring-Metall-Bindung betreffende energetische Größen definiert werden können, ist es etwas problematisch, zu allgemein gehaltene Begriffe wie Bindungsstärke oder -festigkeit zu verwenden. Es ist mehr oder weniger eine Sache der Auffassung, was man darunter verstehen will. So wäre es durchaus möglich, die Bindungsstärke allein durch die "Bindungswärme" auszudrücken. Man müßte dann z.B. die Bindungsstärke des Benzols derjenigen des Cyclopentadienyl-Radikals gegenüberstellen, dabei sich aber der Tatsache bewußt bleiben, daß die Höhe der "Bindungswärme" dann über den Energieinhalt der Ring-Metall-Bindung im Komplex nichts aussagt (vgl. Seite 15). Unter Verzicht auf den Begriff der Bindungsstärke wird im Rahmen dieser Arbeit durch den Vergleich von "Bindungswärmen" mit

---

+) Bei der Gegenüberstellung von Promotionsenergien und "Bindungswärmen" wäre eigentlich für die letzteren wieder eine Umrechnung von ΔH auf ΔE erforderlich. Der Unterschied zwischen ΔE und ΔH ist jedoch im Vergleich zur Größenordnung der hier betrachteten Energiedifferenzen so gering, daß man ihn vernachlässigen kann.

dem Energieinhalt des π-Elektronensystems der freien Ringe die relative thermodynamische Stabilität der Ring-Metall-Bindung in den einzelnen Komplexen abgeschätzt. Sind wesentliche Unterschiede im Energieinhalt der freien Ringe nicht vorhanden, kann man eine Erhöhung der "Bindungswärme" als Maßstab für die Zunahme der thermodynamischen Stabilität der Bindung betrachten. Die Berücksichtigung von Promotionsenergien und Ring-Anregungsenergien erlaubt es in manchen Fällen, anzugeben, wodurch die Änderung der "Bindungswärme" bewirkt wird.

2. Die Deutung der berechneten Bildungswärmen

In der Tabelle 9 sollen noch einmal alle Aromaten-Metall-Komplexe zusammengestellt werden, deren "Bindungswärmen" bestimmt werden konnten. Sie enthält neben den rein thermochemischen weitere Daten, die von Interesse sind.

Tabelle 9

	F_p	Z_p	ΔH^0_{298}	ΔH^{sub}_{298}	$\Delta H^{L\text{-}Me}_{298g}$	ΔP	K	$1^{\pm}/2R$
$Cr[1.3.5\text{-}C_6H_3(CH_3)_3]_2$	115		-10	"15"	- 69	"184"	2.6	
$Cr[1.2.4\text{-}C_6H_3(CH_3)_3]_2$	52		- 8	"8"	- 75	"184"		
$Cr(C_6H_6)_2$	285	400	+51	18	- 51	184	2.5	-1.5
$Mo(C_6H_6)_2$		110	+71	23	-101	133	2.3	
$V(C_6H_6)_2$	277		+ 7	9	-143	"143"	2.0	
$(C_6H_6)Cr(C_5H_5)$	228		+31	17	-103			
$Cr(C_5H_5)_2$	173		+52	16	-114		1.6	-1.7
$Fe(C_5H_5)_2$	173	470	+34	16 [11]	-147 [11]	110	2.7	-0.7
$Ru(C_5H_5)_2$	200	610	+55	18	-188 [18]	33	"2.4"	
$Os(C_5H_5)_2$	230	570	+70	18	-187 [18]		"2.8"	
$Ni(C_5H_5)_2$	"173"	175	+63	16 [11]	-123 [11]	40	2.4	

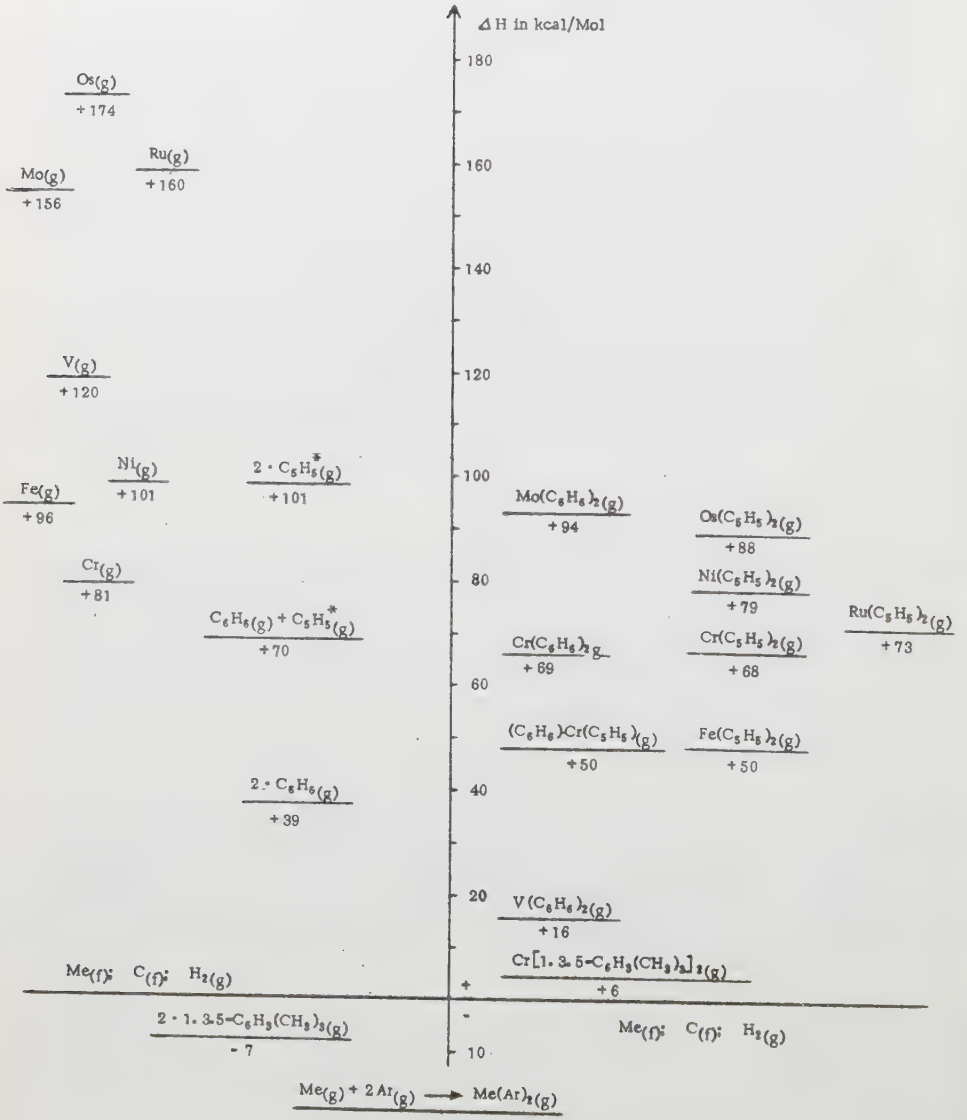
Es bedeuten: F_p = Schmelzpunkt; Z_p = Zersetzungspunkt; ΔH^0_{298} = Standard-Bildungswärme; ΔH^{sub}_{298} = Sublimationswärme nach SCHERER [6], wenn nicht anders vermerkt; $\Delta H^{L\text{-}Me}_{298g}$ = "Bindungswärme"; ΔP = Promotionsenergien, nach russischen Arbeiten [12]; K = Symmetrie-Kraftkonstanten, nach FRITZ [19]; $1^{\pm}/2R$ = Ladungsverteilung auf beiden Ringen, nach russischen Arbeiten [20].

Die Zahlen in Anführungsstrichen weisen darauf hin, daß der entsprechende Tabellenwert nicht gesichert oder sehr ungenau ist.

Zur weiteren Diskussion der Ergebnisse werden einige thermodynamische Daten in Form einer besonderen tabellarischen Darstellung zusammengefaßt, die es ermöglicht, die thermodynamische Stabilität (in $\Delta H^{0}_{298\,g}$) der freien Ringe und der Aromaten-Metall-Komplexe zueinander in Beziehung zu setzen. In der Tabelle 10 sind links die Bildungsenthalpien der gasförmigen Aromaten und der gasförmigen Metalle, rechts die der gasförmigen π-Komplexe durch den Abstand von der Grundlinie $Me_{(f)}$, $C_{(f)}$, $H_{2(g)}$ gegeben. Die thermodynamische Stabilität nimmt nach oben mit steigendem positivem ΔH ab. Der unter der Formel gezogene waagrechte Strich, mit genauer Zahlenangabe darunter (die Werte sind nach den Tabellen 1-7 berechnet), zeigt die Höhe von ΔH an. Die Differenz der rechtsstehenden (Komplex) zur Summe der entsprechenden linksstehenden Werte (Aromat+Metall) ist die "Bindungswärme". Für Di-benzol-chrom(0) ergibt sich z.B. (vgl. Tab. 10): $\Delta H^{L\text{-}Me}_{298\,g}$ = +69 - (+39 +81) = = -51 kcal/Mol.

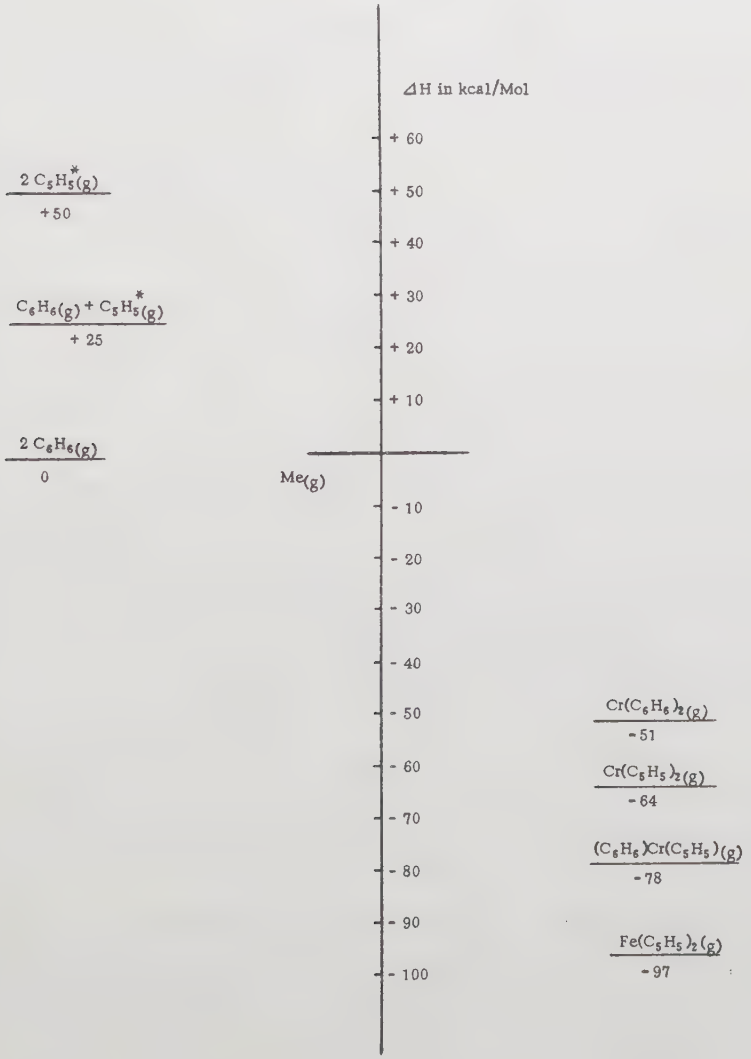
In der Tabelle 11 wird in einem ähnlichen Energiediagramm die Abhängigkeit des Energieinhalts der Ring-Metall-Bindung in einigen Komplexen vom Energieinhalt des π-Elektronensystems der freien Ringe dargestellt. Wählt man die gasförmigen Metalle und durch willkürliche Festsetzung das gasförmige Benzol als Bezugssystem, wiedergegeben durch die Nullinie, dann ist links die vom Benzol zum Cyclopentadienyl-Radikal hin zunehmende Energie der π-Elektronen aufgetragen (vgl. Seite 15), während rechts die relative thermodynamische Stabilität der Ring-Metall-Bindung in den entsprechenden Komplexen abzulesen ist. Die Differenz der rechts- und linksstehenden Werte ist die "Bindungswärme" $\Delta H^{L\text{-}Me}_{298\,g}$. In der Tabelle sind die mit dem größten negativen ΔH ausgezeichneten "sandwich"-Verbindungen (rechts unten) die mit der höchsten thermodynamischen Stabilität der Ring-Metall-Bindung.

Tabelle 10



Die Bildungswärmen $\Delta H^0_{298_g}$ der Metalle, freien Ringe und Komplexe

Tabelle 11



Die relative thermodynamische Stabilität der Ring-Metall-Bindung, dargestellt durch die Abhängigkeit der "Bindungswärme" ΔH_{298g}^{L-Me} vom Energieinhalt des π-Elektronensystems der freien Ringe mit C_6H_{6g} als Bezugssystem.

a. Die Gruppe Di-benzol-chrom(0), Di-mesitylen-chrom(0) und Di-pseudocumol-chrom(0)

Die Berechnung von ΔH^{L-Me}_{298g} nach den Tabellen 1, 2 und 3 ergab: 51 kcal/Mol für $Cr(C_6H_6)_2$, 68 kcal/Mol für $Cr[1.3.5\text{-}C_6H_3(CH_3)_3]_2$ und 75 kcal/Mol für $Cr[1.2.4\text{-}C_6H_3(CH_3)_3]_2$.

Während von Di-benzol-chrom(0) zu Di-mesitylen-chrom(0) die "Bindungswärme" um 17 kcal/Mol wächst, erhöht sich die thermodynamische Stabilität des Gesamtkomplexes (bezogen auf $C_{(f)}$ und $H_{2(g)}$) um 63 kcal/Mol (vgl. Tabelle 10), was durch die Bildungsenthalpie der drei Methylgruppen bedingt ist. Streng genommen läßt sich auch hier wie beim Vergleich von Fünfring- mit Sechsring-Metall-Komplexen aus dem Ansteigen der "Bindungswärme" eine Zunahme der thermodynamischen Stabilität der Ring-Metall-Bindung um den gleichen Betrag nur dann ableiten, wenn man die Unterschiede im Energieinhalt des π-Elektronensystems der freien Aromaten Benzol und Mesitylen berücksichtigt. Im Augenblick spricht jedoch nichts dafür, daß es sich dabei um große Energiedifferenzen handeln könnte. Man darf außerdem mit großer Wahrscheinlichkeit voraussetzen, daß die Promotionsenergie des Metalls in Di-benzol-chrom(0) und Di-mesitylen-chrom(0) sich nicht wesentlich unterscheidet. Unter diesen Gesichtspunkten ist die thermodynamische Stabilität der Ring-Metall-Bindung im Di-mesitylen-chrom(0) also entsprechend der Änderung der "Bindungswärme" um 17 kcal/Mol größer als diejenige des Di-benzol-chroms(0).

Anders als bei Benzol und Mesitylen besteht zwischen Mesitylen und Pseudocumol kaum ein Unterschied in den Bildungsenthalpien ΔH^0_{298g}, die für zwei Mole nur um 1 kcal/Mol auseinanderliegen (vgl. Tab. 2 und 3), so daß auch in diesem Falle Schlüsse aus den unkorrigierten "Bindungswärmen" von Di-mesitylen-chrom(0) und Di-pseudocumol-chrom(0) gezogen werden dürfen.

Auf Grund theoretischer Überlegungen war von RUCH [21] vorausgesagt worden, daß Mesitylen [1.3.5-Trimethyl-benzol] wegen der symmetrischen Stellung der drei Methylgruppen fester am Chrom gebunden sein sollte als Pseudocumol [1.2.4-Trimethyl-benzol]. Die "Bindungswärmen" von Di-mesitylen-chrom(0) und Di-pseudocumol-chrom(0) zeigen jedoch im Rahmen einer möglichen maximalen Fehlergrenze von $\pm$ 10 kcal/Mol keinen bemerkenswerten Unterschied. Sollte ein Symmetrieeffekt im Sinne der Voraussage von RUCH vorhanden sein, liegt er wahrscheinlich in einer Größenordnung, die kleiner ist als diese Fehlergrenze.

Es ist nicht statthaft, aus den Eigenschaften der beiden Komplexe wie Schmelzpunkten, Sublimationswärmen usw. auf einen die Ring-Metall-Bindung betreffenden Symmetrieeffekt zu schließen, was früher häufig getan wurde [22]. Der viel höhere Schmelzpunkt des Di-mesitylen-chrom(0) [115°C gegenüber 52°C beim Di-pseudocumol-chrom(0)] ist ebenso wie die großen Unterschiede in den Sublimationswärmen (vgl. Tab. 2 und 3) sicher durch die verschieden hohen Gitterenergien im festen Zustand bedingt. Es handelt sich hier um einen Symmetrieeffekt nur bezüglich der Kristallstruktur.

Wesentlich ist in diesem Zusammenhang auch das Ergebnis spektroskopischer Untersuchungen. Man hat z.B. Infrarotmessungen an Hand der entsprechenden Aromaten-metall-tricarbonyle durchgeführt. Die ν-CO-Frequenzen von Mesitylen-chrom-tricarbonyl und Pseudocumol-chrom-tricarbonyl liegen mit Wellenzahlen von 1975 cm^{-1} und 1974 cm^{-1} innerhalb der Fehlergrenze identisch [23].

Etwas schwieriger ist die Deutung der Dipolmomente von Mesitylen- und Pseudocumol-metall-tricarbonylen. So wurde bei der Verbindung mit Pseudocumol immer ein höheres Dipolmoment gefunden [24,25]. Eine geringe Zunahme ist zwar zu erwarten, da Pseudocumol ein Moment in der Ringebene besitzt, welches senkrecht zum Moment in Richtung der Achse Ring-Metall-Carbonyle steht und durch vektorielle Addition im Pseudocumol-chrom-tricarbonyl ein höheres Dipolmoment bewirken sollte als im Mesitylen-chrom-tricarbonyl. Die beobachtete Zunahme von 5.64 D auf 5.76 D [24] läßt sich durch das Eigenmoment des Pseudocumols allein (etwa 0.4D) nicht erklären. Ersetzt man Chrom durch Molybdän und Wolfram, so stößt man auf denselben Effekt in noch stärkerem Maße [25]. Es wäre zweifellos falsch, daraus eine stabilere Ring-Metall-Bindung im Pseudocumol-chrom-tricarbonyl ableiten zu wollen. Ob dieses unerwartete Verhalten in einer anderen Weise gedeutet werden kann, etwa durch die Abwinkelung der Methylgruppen aus der Ringebene, bleibt abzuwarten.

Alle "genaueren" Untersuchungen scheinen mit den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Bindungswärmen darin übereinzustimmen, daß ein Symmetrieeffekt im Sinne einer stärkeren Bindung in π-Komplexen mit Mesitylen vorerst nicht gesichert nachzuweisen ist.

b. Die Gruppe Di-benzol-chrom(0), Di-benzol-molybdän(0), Di-benzol-vanadin(0)

Die Berechnung von $\Delta H^{L\text{-}Me}_{298g}$ nach den Tabellen 1, 4 und 5 ergab: 51 kcal/Mol für $Cr(C_6H_6)_2$; 101 kcal/Mol für $Mo(C_6H_6)_2$ und 143 kcal/Mol für $V(C_6H_6)_2$.

In dieser Gruppe werden nur π-Komplexe mit demselben Ringpartner C_6H_6 besprochen. Die thermodynamische Stabilität des Gesamtkomplexes, ausgedrückt in ΔH^{0}_{298g}, die auf die festen Metalle bezogen wird, ändert sich daher mit dem Verhältnis der "Bindungswärmen" zur Differenz der Sublimationswärmen der Metalle. Sie steigt danach von Di-benzol-molybdän(0) zu Di-benzol-chrom(0) um 25 kcal/Mol, von Di-benzol-chrom(0) zu Di-benzol-vanadin(0) um weitere 53 kcal/Mol (vgl. Tab. 10). Wegen der verschiedenen Metalle kann natürlich die Änderung von ΔH^{0}_{298g} nicht mit dem Gang der "Bindungswärmen" übereinstimmen.

Die Erhöhung der thermodynamischen Stabilität der Ring-Metall-Bindung ist durch die Zunahme der "Bindungswärme" gegeben. Für Chrom, Molybdän und Vanadin werden als wahrscheinliche Promotionsenergien der Metalle in den Benzol-Komplexen 184, 133 und "143" kcal/Mol (der letztere Wert ist weniger sicher) angeführt [12]. Wenn man die Abnahme der Promotionsenergie als Ursache für das Steigen der "Bindungswärme" betrachtet, kann man vielleicht als Folgerung ableiten, daß für Di-benzol-chrom(0) und Di-benzol-molybdän(0) die Überlappung der π-Orbitale der Ringe mit den Orbitalen des Metalls in beiden Fällen etwa die gleiche Energie freisetzt und beim Di-benzol-chrom(0) die "Bindungswärme" nur deswegen niedriger liegt, weil die Differenz der Promotionsenergien der Änderung der Bindungswärmen entspricht. Diese Deutung läßt natürlich die Möglichkeit starker Unterschiede in den Ring-Anregungsenergien unberücksichtigt, da über die Struktur der Ringe im Di-benzol-molybdän(0) noch keine eingehende Röntgenstrukturanalyse durchgeführt worden ist.

Die kleinere Promotionsenergie für Vanadin, verglichen mit Chrom, beruht ohne Zweifel darauf, daß für Vanadin beim Übergang vom Grund- zum Valenzzustand weniger Elektronen gepaart werden müssen. Das zeigt ein Vergleich der Elektronenverteilung nach dem Besetzungsschema für Vanadin und Chrom (vgl. Abb. 1 auf Seite 16).

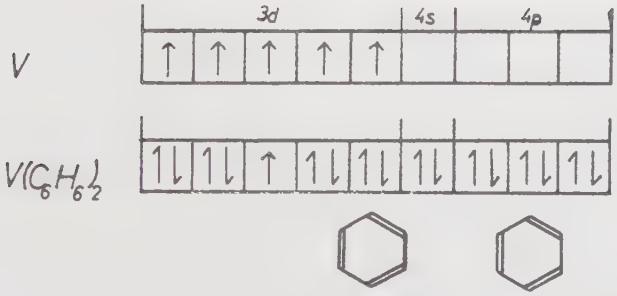


Abb. 3

Die hohe "Bindungswärme" von 143 kcal/Mol in Di-benzol-vanadin(0) gegenüber 51 kcal/Mol in Di-benzol-chrom(0) ist jedoch durch die Abnahme der Promotionsenergie vom Chrom zum Vanadin um 40 kcal/Mol allein sicher nicht zu erklären. Über die Struktur der Ringe in Di-benzol-vanadin(0) weiß man im Augenblick aus IR-Aufnahmen, daß eine dem Di-benzol-chrom(0) analoge Cyclohexatrienverzerrung nicht vorliegt [+]. Ob man daraus allerdings folgern darf, daß für Benzol in Di-benzol-vanadin(0) mit einer viel geringeren Ring-Anregungsenergie zu rechnen sei, bleibt vorerst ungewiß. Es läßt sich daher im Augenblick nicht entscheiden, ob der starke Anstieg der "Bindungswärme" von Di-benzol-chrom(0) zu Di-benzol-vanadin(0) im wesentlichen auf einer stärkeren Überlappung der π-Orbitale der Ringe mit Orbitalen des Metalls im Vanadin-Komplex beruht oder ob er durch eine Zunahme des elektrostatischen Anteils der Bindung zu deuten ist.

Es wird manchmal versucht, innerhalb einer Reihe von Aromaten-Metall-Komplexen durch den Vergleich von "Bindungswärmen" und Kraftkonstanten der Ring-Metall-Schwingung Aussagen zu machen über die Änderung der Bindungsstärke. In der Tabelle 9 sind für einige der hier diskutierten "sandwich"-Verbindungen die sog. Symmetriekraftkonstanten [19] angegeben. Man muß jedoch in diesem Zusammenhang darauf verweisen, daß eine Parallelität zwischen "Bindungswärmen" (angegeben in kcal) und diesen Kraftkonstanten (angegeben in mdyn/Å) nicht zu bestehen braucht, da es sich hier um Größen verschiedener Dimension handelt. Außerdem berücksichtigen die für Aromaten-Metall-Komplexe berechneten Kraftkonstanten in diesem speziellen Fall nur den kovalenten

---

[+] Nach Messungen von Dr. H.P. FRITZ.

Anteil der Bindung, während "Bindungswärmen" natürlich auch die Energie der rein elektrostatischen Anziehung zwischen den Ladungen auf den Ringen und dem Metall einschließen. Daher braucht der Gang der Kraftkonstanten von 2.4 auf 2.3 und 2.2 mdyn/Å in der Reihenfolge Di-benzol-chrom(0), Di-benzol-molybdän(0), Di-benzol-vanadin(0) [19] durchaus keinen Widerspruch zu "Bindungswärmen" und Promotionsenergien darzustellen.

Zu den "Bindungswärmen" von Di-benzol-chrom(0) und Di-benzol-molybdän(0) sei noch bemerkt, daß sie im gleichen Verhältnis zueinander stehen wie die Bildungswärmen im Gaszustand von Chrom- und Molybdän-hexacarbonyl [26], die bei 162.6 und 215.4 kcal/Mol liegen. Auch hier dürfte der Valenzzustand der Metalle einen besonderen Einfluß ausüben.

c. Die Gruppe Di-benzol-chrom(0), Cyclopentadienyl-benzol-chrom(I) und Di-cyclopentadienyl-chrom(II)

Während in den beiden bisher behandelten Gruppen einmal der Einfluß der Ringe bei gleichbleibendem Metall, dann die Abhängigkeit vom Metall in Aromaten-Metall-Komplexen mit denselben Ringen erörtert wurde, sind hier beide Effekte von Wichtigkeit. Es handelt sich zwar immer um dasselbe Metall, das aber, je nachdem, ob es zwei Fünf- oder Sechsringe oder einen Fünf- und einen Sechsring trägt, ganz verschiedene Valenzzustände besitzen wird. Das wirkt sich in den Promotionsenergien genau so aus, als hätte man es mit verschiedenen Metallen zu tun.

Für Di-benzol-chrom(0) und Di-cyclopentadienyl-chrom(II) entspricht die Differenz der "Bindungswärmen" ziemlich genau dem Unterschied in den Bildungsenthalpien $\Delta H^0_{298\,g}$ der Ausgangsverbindungen $C_6H_{6(g)}$ und $C_5H^*_{5(g)}$. Die thermodynamische Stabilität von Di-benzol-chrom(0) und Di-cyclopentadienyl-chrom(II), bezogen auf $C_{(f)}$, $H_{2(g)}$ und $Me_{(f)}$, ist daher nahezu gleich groß, während sie in Cyclopentadienyl-benzol-chrom(I) um etwa 20 kcal/Mol höher liegt (vgl. Tab. 10).

Der Energieinhalt des π-Elektronensystems der freien Ringverbindungen $C_6H_{6(g)}$ und $C_5H^*_{5(g)}$ erhöht sich zum Fünfring hin um etwa 25 kcal/Mol (vgl. S.15). Dieser Betrag ist natürlich doppelt zu nehmen, da es sich hier immer um zwei Ringe handelt. Daraus und aus der Differenz der "Bindungswärmen" (63 kcal/Mol) ergäbe sich eine in der Größenordnung von 10-15 kcal/Mol höhere thermodynamische Stabilität der Ring-Metall-Bindung in Di-cyclopentadienyl-chrom(II)

gegenüber Di-benzol-chrom(0). Nach derselben Betrachtungsweise erhielte man für Cyclopentadienyl-benzol-chrom(I) verglichen mit Di-cyclopentadienyl-chrom(II) noch einmal eine Zunahme um fast 15 kcal/Mol (vgl. Tab. 11).

Vielleicht ist die starke Änderung der "Bindungswärme" zu einem gewissen Teil auch durch Unterschiede in den Promotionsenergien zu erklären. Leider liegen darüber bis jetzt, abgesehen von Di-benzol-chrom(0) [12a], keine Angaben vor. Setzt man nun voraus, daß sie mit der Zahl der zu paarenden Elektronen steigen und daher vom reinen Fünfring-Komplex (zwei ungepaarte Elektronen) über den gemischten Fünfring-Sechsring-(ein ungepaartes Elektron) zum reinen Sechsring-Komplex (diamagnetisch) größer werden, dann sollte der Valenzzustand des Zentralmetalls im Di-benzol-chrom(0) energiereicher sein als im Di-cyclopentadienyl-chrom(II). Bei Differenzen der Promotionsenergien in der Größenordnung von 50 kcal/Mol wäre die Überlappung von π-Orbitalen der Ringe mit d-,s-und p-Orbitalen des Metalls im Di-benzol-chrom(0) weitaus exothermer als es durch die Höhe der "Bindungswärme" angedeutet wird.

Ähnliche Überlegungen gelten auch für das Verhältnis von Di-benzol-chrom(0) und Cyclopentadienyl-benzol-chrom(I). Nur sind hier selbst grobe Schätzungen noch schwieriger, so daß sich über die Abhängigkeit der "Bindungswärme" von der Promotionsenergie noch nichts sagen läßt.

Auf die Problematik des Vergleichs von "Bindungswärmen" und Kraftkonstanten wurde schon hingewiesen. Die sog. Symmetriekraftkonstanten liegen mit 2.4 mdyn/Å für Di-benzol-chrom(0) [19] und 1.6 mdyn/Å für Di-cyclopentadienyl-chrom(II) [19] verhältnismäßig weit auseinander. Es sieht nun hier nicht so aus, als beruhe diese Differenz allein auf einem höheren Anteil der elektrostatischen Bindung im Fünfring-Komplex. Nach neueren russischen Arbeiten über Berechnungen der Ladungsverteilung auf den Ringen und dem Metall in verschiedenen Aromaten-Metall-Komplexen tragen die beiden Ringe im Di-benzol-chrom(0) und Di-cyclopentadienyl-chrom(II) 1.5 und 1.7 Elementarladungen [20]. In guter Übereinstimmung mit diesem Befund steht das äußerst kleine Dipolmoment von Cyclopentadienyl-benzol-chrom(I), das in der Größenordnung von $\leq$ 0.4 D [24] liegt und durch starke Unterschiede in der Ladungsdichte von Fünf- und Sechsring kaum zu verstehen wäre. So gesehen kann auch die höhere Kraftkonstante im Di-benzol-chrom(0) ein weiterer Hinweis darauf sein, daß in diesem π-Komplex die Bindung der Ringe viel stabiler ist, als es durch die verhältnismäßig niedrige "Bindungswärme" angedeutet wird.

d. Vergleiche mit anderen Aromaten-Metall-Komplexen

Bisher wurde gezeigt, daß die Höhe der "Bindungswärme" nicht maßgebend ist für den Energieinhalt des Aromaten-Metall-Komplexes. Obgleich Di-benzol-chrom(0) eine gewisse Sonderstellung durch seine verhältnismäßig niedrige "Bindungswärme" besitzt, darf man daraus nicht schließen, daß die thermodynamische Stabilität der Ring-Metall-Bindung sehr klein sei.

Von besonderem Interesse ist der Vergleich von Di-benzol-chrom(0) mit Ferrocen [Di-cyclopentadienyl-eisen(II)], mit einer Verbindung also, der man eine besonders große Stabilität zuspricht. Die thermodynamische Stabilität (in ΔH^{0}_{298g}) des Ferrocens übertrifft diejenige des Di-benzol-chrom(0) um etwa 20 kcal/Mol (vgl. Tab. 10). Für die Ring-Metall-Bindung läßt sich aus der Differenz der Energie des π-Elektronensystems von $C_6H_{6(g)}$ und $C_5H_{5(g)}$ (etwa 50 kcal/Mol) sowie der Zunahme der "Bindungswärme" von Di-benzol-chrom(0) zu Ferrocen (96 kcal/Mol) ablesen, daß die Ring-Metall-Bindung im Ferrocen um ungefähr 45 kcal/Mol energieärmer, also stabiler ist als im Di-benzol-chrom(0) (vgl. Tab. 11). Die Ursache der viel höheren "Bindungswärme" im Ferrocen dürfte in starkem Maße die um fast 75 kcal/Mol niedrigere Promotionsenergie des Eisens sein.

Das Verhältnis von Ferrocen zu Ruthenocen [Di-cyclopentadienyl-ruthenium(II)] ist gekennzeichnet durch einen sehr starken Anstieg der "Bindungswärme" zum Ruthenium-Komplex hin (41 kcal/Mol), der auch hier im wesentlichen durch den starken Abfall der Promotionsenergien (73 kcal/Mol) bedingt ist (vgl. Tab. 9). Vom Osmocen, [Di-cyclopentadienyl-osmium(II)] kennt man vorerst nur die "Bindungswärme" [18] (vgl. Tab. 9); über die Promotionsenergie im Osmium sind noch keine Angaben bekannt geworden.

Im Di-cyclopentadienyl-nickel(II) ist die gegenüber Ferrocen kleinere "Bindungswärme" ein Maß für die Abnahme der thermodynamischen Stabilität der Ring-Metall-Bindung. Dem Ansteigen der "Bindungswärme" zum Ferrocen hin (24 kcal/Mol, vgl. Tab. 9) steht eine starke Vergrößerung der Promotionsenergien in der gleichen Richtung gegenüber (etwa 70 kcal/Mol, vgl. Tab. 9). Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß im Ferrocen die Überlappung der π-Orbitale der Ringe mit Orbitalen des Metalls in einer Größenordnung von fast 100 kcal/Mol exothermer ist, wenn man von der Möglichkeit größerer Unterschiede in den Ring-Anregungsenergien absieht.

C. Präparative Untersuchungen zur Darstellung eines neuartigen Siebenring-π-Komplexes am Chrom

1. Allgemeine Vorbemerkungen

Es war die direkte Folge der Entdeckung von Benzol-π-Komplexen an Übergangsmetallen, nach analogen Verbindungen mit Cycloheptatrien, C_7H_8, einem Siebenring mit drei konjugierten Doppelbindungen zu suchen. Die am Di-benzol-chrom(0) gemessene sog. Cyclohexatrienverzerrung [4] läßt es als möglich erscheinen, daß Cycloheptatrien-Metall-Komplexe vielleicht sogar stabiler sind, zumindestens in manchen Fällen, als entsprechende "sandwich"-Verbindungen mit Benzol. Man kennt schon lange außer Benzol-chrom-tricarbonyl ein Cycloheptatrien-chrom-tricarbonyl [5] und es besteht bisher kein Grund zur Annahme, daß neben Di-benzol-chrom(0) ein Bis-cycloheptatrien-chrom(0) nicht existenzfähig sein sollte.

Allerdings ist bei Verwendung von Cycloheptatrien als Komplexbildner die Gefahr von Komplikationen größer, da sich π-Komplexe bilden können, die als Siebenring-Liganden an Stelle von Cycloheptatrien das formal positiv geladene Tropylium ($C_7H_7^+$) oder das formal negativ geladene Cycloheptadienyl ($C_7H_9^-$) besitzen. Bei den bisher dargestellten Siebenring-π-Komplexen handelt es sich größtenteils um Tropylium-, Cycloheptatrien-, Cycloheptadienyl-, oder Cycloheptadien-metall-carbonyle in Form von Neutralkomplexen oder Kationen. Reine Bis-cycloheptatrien-Metall-Komplexe sind noch nicht bekannt geworden. Dagegen gibt es einige wenige Verbindungen, in denen sich am gleichen Metall ein Fünfring und ein Siebenring befindet. Zu der schon länger bekannten Verbindung am Vanadin, dem Tropylium-vanadin-cyclopentadienyl $C_7H_7VC_5H_5$ [27], sind kürzlich analog gebaute Komplexe am Chrom und Mangan hinzugekommen, die überraschend bei dem Versuch entstanden sind, Cyclopentadienyl-benzol-chrom(I) und Cyclopentadienyl-benzol-mangan(I) elektrophil mit CH_3COCl oder C_6H_5COCl zu substituieren [28]. Es tritt dabei eine Ringerweiterung des π-gebundenen Benzols zum Siebenring durch Einbau eines "C-CH_3"- oder "C-C_6H_5"-Fragments ein. Aber auch den umgekehrten Fall, die Ringverengung eines komplexgebundenen Siebenringes zum Sechsring, unter dem Einfluß starker nukleophiler Agenzien, hat man beobachten können [29].

Da Cycloheptatrien in Gegenwart größerer Mengen von Aluminiumchlorid leicht polymerisiert wird, kann sich die Suche nach einem Bis-cycloheptatrien-chrom(0)

nicht auf das $AlCl_3$-Verfahren stützen, das von größter Bedeutung für die Darstellung von Sechsring-Aromaten-Metall-Komplexen ist [2] und inzwischen auch einen eleganten neuen Weg zu Olefin-Metall-Komplexen erschloß [30]. Man muß für Bis-cycloheptatrien-Metall-Komplexe daher einen anderen Weg suchen. Eine neue Reaktion schien sich in diesem Zusammenhang durch die Entdeckung von P. KUZEL anzudeuten, daß durch Umsetzung von Cyclohexadien-1.3 mit wasserfreiem Chrom(III)-chlorid und Äthyl-Grignard Di-benzol-chrom(0) erhalten werden kann. Daran anschließende Untersuchungen haben inzwischen ergeben, daß vor allem Ringolefine mit konjugierten Doppelbindungen auf diese Weise reagieren [31].

Davon ausgehend durfte man hoffen, daß die Reaktion von Cycloheptatrien mit Chrom(III)-chlorid und Äthyl-Grignard vielleicht einen Siebenring-Metall-Komplex bilden würde, möglicherweise sogar das gesuchte Bis-cycloheptatrien-chrom(0).

2. Darstellung und Eigenschaften des Produktes $CrC_{13}H_{15-16}$

Läßt man Äthyl-Grignard, C_2H_5MgBr, in Di-äthyl-äther unter Stickstoff zu einer Suspension von wasserfreiem Chrom(III)-chlorid, $CrCl_3$, in Cycloheptatrien/Di-äthyl-äther tropfen, beobachtet man sofort Gasentwicklung und Bildung eines gelben Niederschlages. Wenig später verschwindet der Niederschlag wieder, und die Lösung nimmt eine braune Farbe an, die sich allmählich vertieft und schließlich fast als schwarz erscheint. Das entstehende Gas bleibt in seiner Menge ziemlich konstant, solange noch Grignard-Lösung zugegeben wird. Die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes ist sehr luftempfindlich.

Zur weiteren Aufarbeitung wurde zuerst die überschüssige Grignard-Verbindung durch Schütteln mit Wasser zerstört und die unverändert stark gefärbte ätherische Lösung abgetrennt, gereinigt, getrocknet und eingedampft. Es blieb eine schwarzbraune, zähe Substanz zurück, die sich in Pentan über Aluminiumoxyd chromatographieren ließ.

Auf der chromatographischen Säule erfolgte ein Trennung in eine Reihe von Zonen von sehr unterschiedlicher Farbe. In allen Fällen erschien als erste eine grüne Zone. Die nach Durchlaufen der Säule abgenommene sehr luftempfindliche Lösung ergab eingedampft geringe Mengen eines grünen Öls. Die folgende Fraktion, rotbraun in der Farbe, machte etwa 80-90% der gesamten die Säule durchlaufenden Substanzmenge aus. Etwas später folgte noch eine schwache, gelbbraune Zone, die nur sehr langsam durch die Säule wanderte.

Untersucht wurde wegen ihrer größeren Menge nur die rotbraune Hauptfraktion, aus der durch Ausfrieren bei tiefen Temperaturen rotbraune Kristalle gewonnen werden konnten.

Die ersten Versuche schienen das Vorhandensein von zwei verschiedenen Verbindungen in der Hauptfraktion anzudeuten, entsprechend einem schwachen Farbunterschied im oberen und unteren Teil dieser Zone. Die Trennung der Fraktion in einen oberen und unteren Abschnitt und die Aufarbeitung dieser Lösungen unabhängig voneinander führte jedoch zu den gleichen Kristallen. Die IR-Spektren waren identisch und auch die C-H-Analysen ergaben übereinstimmende Werte, die in beiden Fällen bald eine Formel $CrC_{13}H_{15}$ oder $CrC_{13}H_{16}$ wahrscheinlich machten.

Während im Anfang nur sehr geringe Substanzmengen dargestellt wurden, an denen, abgesehen von C-H-Analysen, kaum Untersuchungen durchgeführt werden konnten, gelang es später, durch Anwendung eines Überschusses an Grignard-Lösung und in noch stärkerem Maße durch UV-Bestrahlung während der Reaktion, die Ausbeute wesentlich zu verbessern.

Von nun an unterschied sich die rotbraune Hauptfraktion bei richtiger Durchführung der Chromatographie nicht mehr in einem rötlichen unteren und in einem stärker braun gefärbten oberen Teil. Die Erklärung für die früher beobachtete Rotfärbung des unteren Abschnitts der Zone dürfte wohl in einer gewissen Zersetzung der Verbindung auf der Säule zu suchen sein; denn mit zunehmender Aktivität der Säulenfüllung stieg der Anteil eines roten Öls nach der Chromatographie stark an. Die Desaktivierung des verwendeten Aluminiumoxyds verringerte zwar das Ausmaß der Zersetzung ganz beträchtlich, bewirkte aber auch andererseits eine schwächere Trennung der Zonen. Als Kompromiß bot sich die Desaktivierung des Aluminiumoxyds zur Stufe 3 an, die sich durch eine verhältnismäßig gute Aufspaltung der verschiedenen Zonen bei nur geringer Zerstörung des Komplexes auszeichnete. Die in kleinen Mengen noch gebildeten Zersetzungsprodukte traten aber in ihrer Farbe auf der Säule nicht mehr in Erscheinung.

Auch die später in größeren Ausbeuten erhaltenen Kristalle ergaben C-H-Werte, die in ihrer Mehrzahl wieder am besten der Formel $CrC_{13}H_{15}$ oder $CrC_{13}H_{16}$ genügten.

Selbst die durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigte Substanz zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt. Ab 90^0 beobachtete man mit dem Schmelzen

immer auch Zersetzungserscheinungen. In Übereinstimmung damit steht die Schwierigkeit, die Verbindung zu sublimieren. Bei Temperaturen um 70-80° war die Sublimation im Hochvakuum mit Substanzverlusten bis zu 80 % verbunden. Ein Minimum an Zersetzung war nur dann zu beobachten, wenn die auf diese Weise gewonnene Verbindung ein zweites Mal sublimiert wurde. C-H-Analysen des Sublimats wichen in ihren Ergebnissen nicht von den früheren Messungen ab.

Das Molgewicht konnte in Cyclohexan zu 225 bestimmt werden. Es liegt damit ganz dicht bei Werten, die mit 223 und 224 den Formeln $CrC_{13}H_{15}$ und $CrC_{13}H_{16}$ entsprechen.

Ein Spektrum der kernmagnetischen Resonanz der Wasserstoffatome konnte nicht aufgenommen werden, was auf eine paramagnetische Verbindung hinwies. Magnetische Messungen bestätigten diese Vermutung und zeigten, daß im Komplex ein ungepaartes Elektron vorlag.

Die Vermessung der kristallinen Substanz auf der magnetischen Waage ergab für die auf den diamagnetischen Anteil korrigierte g-Suszeptibilität:

$$\chi^{295°K}_{korr.} = + (5.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\chi^{190°K}_{korr.} = + (7.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\chi^{90°K}_{korr.} = + (16.6 \pm 0.8) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$$

Das bei Annahme eines Molgewichts von 224 daraus errechnete effektive Moment $\mu_{eff} = 1.63 \pm 0.05$ B.M. läßt eindeutig auf ein ungepaartes Elektron schließen [+].

Das IR-Spektrum der Verbindung ist verhältnismäßig kompliziert und weist eine große Zahl von Banden auf. Gefunden wurden Absorptionen bei den Wellenzahlen 2890w, 2801w, 1506w, 1429m, 1326s, 1263m, 1214w, 1168w, 1152m, 1082m, 1072w, 1052m, 1043w, 956m, 935w, 855s, 832w, 816w, 806s, 766vs, 698m, 681m (in cm^{-1}).

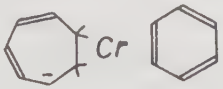
[+] Nach Messungen von Dipl.-Phys. H. MÖDL am Physik. Institut der Techn. Hochschule München.

3. Die Struktur der Verbindung

Schon die C-H-Analysen deuten in ihrer Mehrzahl darauf hin, daß es sich bei dem oben beschriebenen Chrom-Komplex nicht um das gesuchte Bis-cycloheptatrien-chrom(0) handeln kann. Ein sicheres Zeichen, daß kein dem Di-benzol-chrom(0) entsprechender Neutralkomplex mit zwei Cycloheptatrienliganden vorliegt, ist der Paramagnetismus der Verbindung, der einen Hinweis gibt, daß wahrscheinlich neben einem "neutralen" ein "geladener" Ring am Chromatom gebunden ist. Prinzipiell möglich sind formal negativ geladene Dienyl-Ringe wie Cyclopentadienyl und Derivate, Cyclohexadienyl und Cycloheptadienyl, aber auch das formal positiv geladene Tropylium.

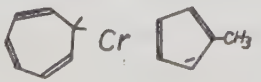
In Übereinstimmung mit den C-H-Analysen und dem Paramagnetismus mit einem ungepaarten Elektron stehen die folgenden Strukturen:

I) Cycloheptadienyl-benzol-chrom, $CrC_{13}H_{15}$



II) Cycloheptatrien-chrom-cyclohexadienyl, $CrC_{13}H_{15}$

III) Cycloheptatrien-chrom-methylcyclopentadienyl, $CrC_{13}H_{15}$



IV) Tropylium-chrom-cyclohexadien, $CrC_{13}H_{15}$

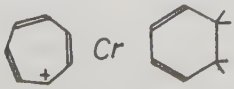


Abb. 4

Ihnen allen gemeinsam ist die Formel $CrC_{13}H_{15}$, die aber nur durch eine Ringverengung von einem Sieben- zu einem Sechs-, vielleicht sogar zu einem methylierten Fünfring (Struktur III), zu erklären wäre.

Man kann jedoch nicht mit absoluter Sicherheit ausschließen, daß die bisher gefundenen C-H-Analysenwerte noch etwas zu tief liegen. Es soll daher noch eine Struktur diskutiert werden, in der zwei Siebenringe am Chrom gebunden sind, wobei der Paramagnetismus (ein ungepaartes Elektron) natürlich zu berücksichtigen ist. Eine Ringvereingung an einem der beiden Liganden käme hier nicht in Frage.

V) Cycloheptadienyl-chrom-cycloheptatrien, $CrC_{14}H_{17}$

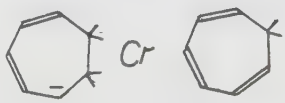


Abb. 5

Die Abweichung der gemessenen Analysenwerte von den berechneten sei für die hier angegebenen fünf Strukturen in der folgenden kleinen Tabelle gezeigt. Es werden dabei aus der großen Zahl der vorliegenden C-H-Werte nur einige typische herausgegriffen, die verdeutlichen sollen, in welchem Bereich die Ergebnisse schwanken.

Tabelle 12

$C_{gem.}$	$H_{gem.}$	$C_{ber.}$	$H_{ber.}$	
70.11	6.77	69.93	6.77	für I, II, III und IV
70.43	7.05	70.86	7.22	für V
69.69	7.04			
69.63	6.92			
70.16	7.07			
70.40	7.25			

Es war nun zu untersuchen, welche der hier zur Diskussion gestellten Strukturformen im Komplex wirklich vorliegt. Wenn es nicht gelang, eine eindeutige Entscheidung zugunsten einer einzigen Struktur zu treffen, sollte wenigstens versucht werden, die zur Wahl gestellten Möglichkeiten auf ein Minimum zu verringern.

Das IR-Spektrum läßt wegen der Vielzahl der Banden nur wenige Aussagen zu, die zur Lösung des Problems beitragen können. Es scheint danach sicher zu sein, daß Benzol im Komplex nicht vorhanden ist, was gegen den Strukturvorschlag I spricht. Nach dem IR-Spektrum ist auch die Struktur III wenig wahrscheinlich, da die für eine Methylgruppe am Ring zu erwartenden Banden entweder gar nicht oder zu schwach auftraten +).

Die thermische Zersetzung des Komplexes ergab eine große Zahl organischer Produkte, in Abhängigkeit von den Bindungen der Thermolyse. Führt man die Zersetzung unter milden Bedingungen durch, indem man eine Probe der Substanz langsam erhitzt, so findet man im Gaschromatographen neben einer Reihe von Banden, deren Identität nicht bestimmt werden konnte, immer gewisse Mengen an Cycloheptatrien, jedoch kein Benzol. Da bei anderen Aromaten-π-Komplexen, die Benzol oder Derivate des Benzols enthalten, der Aromat durch thermische Abspaltung immer nachgewiesen werden konnte [32], läßt auch dieses Ergebnis den Schluß zu, daß der hier betrachtete Chrom-Komplex kein Benzol enthält. Das stimmt durchaus mit der Deutung des IR-Spektrums überein, so daß die im vorhergehenden angeführte Struktur I (vgl. Seite 35) sicher auszuschließen ist.

Geladene Ringe, die, wie z.B. das formal negativ geladene Cyclohexadienyl, nur als komplexgebundene Liganden existenzfähig sind, lassen sich durch thermische Zersetzung des Komplexes natürlich nicht erkennen. Sie spalten als Radikale ab, die sich in Sekundärrekationen stabilisieren. Das dürfte auch der Grund sein, warum bei der Thermolyse des hier untersuchten Chrom-Komplexes so viele organische Spaltprodukte im Gaschromatographen zu finden sind.

Im folgenden wurde daher der Versuch unternommen, die am Chrom gebundenen Ringe hydrierend abzuspalten und sie im Gaschromatographen als die voll hydrierten entsprechenden Ringverbindungen zu identifizieren. So sollten die

---

+) Für die Diskussion des IR-Spektrums sei Herrn Dr. H.P.Fritz gedankt.

Liganden Cycloheptatrien, Cycloheptadienyl oder Tropylium als Cycloheptan, Cyclohexadienyl als Cyclohexan und Methylcyclopentadienyl als Methylcyclopentan nachzuweisen sein.

Zur Hydrierung wurden wenige mg des Chrom-Komplexes in Chinolin, Dekalin oder Cyclohexanol gelöst und nach Zusatz eines Katalysators - es wurde Palladium und Platin verwendet - in einem Temperaturbereich von 50-100° einem Wasserstoffüberdruck von 10-20 mm Hg ausgesetzt. Die organischen Reaktionsprodukte wurden im Vakuum abdestilliert, in flüssiger Luft ausgefroren und in einem für Gaschromatographie geeigneten Lösungsmittel aufgenommen.

Die Ergebnisse einer längeren Versuchsreihe vermochten jedoch die Strukturfrage noch nicht ganz eindeutig zu klären. Zwar bildete sich bei jeder Hydrierung Cycloheptan, so daß am Vorhandensein von mindestens einem Siebenring am Chrom nicht mehr zu zweifeln ist. Es traten aber auch einige Banden auf, die darauf hinweisen, daß auch in diesem Falle die Zersetzung des Komplexes gegenüber der Hydrierung der Ringe zu schnell verläuft. Es scheint, daß die durch Abspaltung geladener Ringe entstandenen Radikale sich stabilisieren, bevor sie zu den entsprechenden gesättigten Ringen hydriert werden können. Man findet daher im Gaschromatographen meistens nur die Hydrierungsprodukt dieser Sekundärreaktionen.

Nimmt man als Beispiel das Cyclohexadienyl-Radikal C_6H_7, so könnte sich dieses stabilisieren durch Aufnahme eines Wasserstoffatoms zum Cyclohexadien (C_6H_8) oder durch Abgabe eines Wasserstoffatoms zum Benzol (C_6H_6). Ob Cyclohexadien oder Benzol zu Cyclohexan weiterhydriert werden, hängt von den Bedingungen der Hydrierung und vom Katalysator ab. Das Cyclohexadienyl-Radikal stabilisiert sich zumindest teilweise auch durch Ringöffnung, wobei die so entstandenen Kettenradikale sich wahrscheinlich noch weiter isomerisieren. Man sollte daher als Hydrierungsprodukte auch n-Hexan und dazu isomere Methylpentane oder Dimethylbutane erwarten dürfen.

Im einzelnen gefunden wurde bei allen Hydrierungen neben Cycloheptan immer etwas Cyclohexan, Benzol oder auch Cyclohexadien, je nach den Bedingungen der Hydrierung. So entstand Cyclohexadien nur dann, wenn man mit Palladium als Katalysator arbeitete. Bei der überwiegenden Zahl der Versuche war aber das Verhältnis der Molzahlen aller Sechsringe zu der des Cycloheptans nicht größer als 1:10. Ein einziges Mal konnte bei der Hydrierung in Chinolin mit Palladium als Katalysator Cycloheptan und Cyclohexadien in gleicher molarer

Menge gefunden, ein anderes Mal in Dekalin mit Platin als Katalysator Cycloheptan und Benzol in etwa gleichem molarem Verhältnis bestimmt werden. Diese Ergebnisse ließen sich jedoch nicht wiederholen, vielleicht deswegen, weil es nicht möglich war, die Bedingungen für die Hydrierung streng reproduzierbar zu machen. Da der untersuchte Chrom-Komplex thermisch sehr labil ist, dürften schon Temperaturschwankungen um wenige Grade entscheidend sein.

Außerdem traten auch hier regelmäßig einige Banden auf, die nicht zu identifizieren waren. Es scheint sich hier um Hydrierungsprodukte der Verbindungen zu handeln, die durch Ringspaltung und Isomerisierung entstanden sind. Zu erwarten sind eine große Zahl gesättigter Kohlenwasserstoffe, deren Nachweis im Gaschromatographen vom Vorhandensein entsprechender Vergleichssubstanzen abhängt. Bisher ließ sich nur feststellen, daß n-Hexan nicht gebildet wurde.

In der folgenden Abbildung werden die Chromatogramme [+)] für drei typische Fälle der Ringabspaltung wiedergegeben. Gezeigt werden sowohl der "normale" Verlauf der Hydrierung als auch die beiden Messungen, in denen einmal Cycloheptan und Cyclohexadien, ein anderes Mal Cycloheptan und Benzol in etwa gleichen molaren Mengen nachgewiesen werden konnten.

[+)] Die Messungen wurden durchgeführt mit Hilfe des Perkin-Elmer-Fraktometers 116 E.

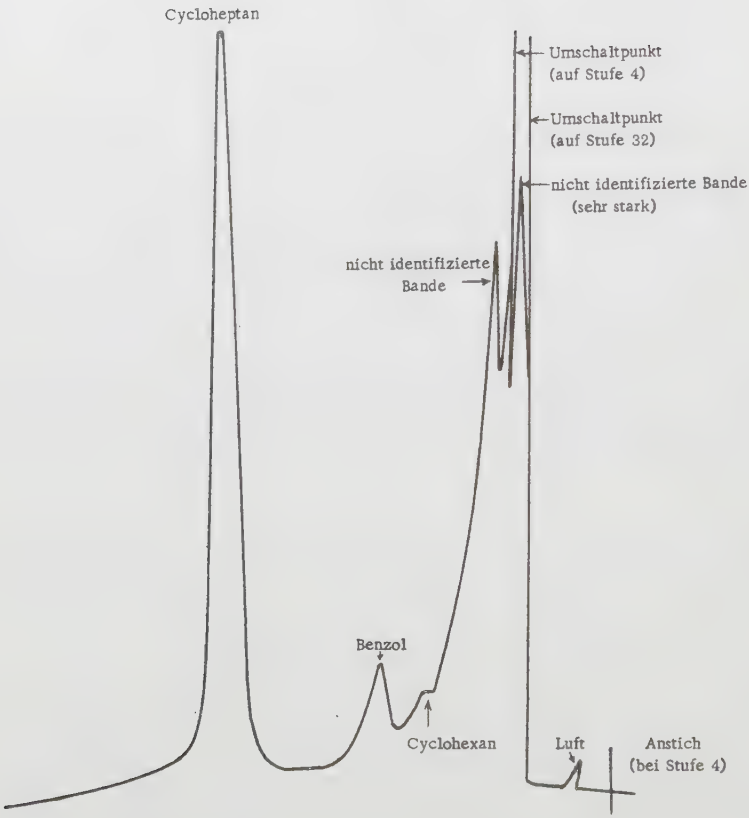


Abb. 6

Normalfall der Hydrierung (hier in Chinolin mit Pd als Katalysator): großer Überschuß an Cycloheptan.

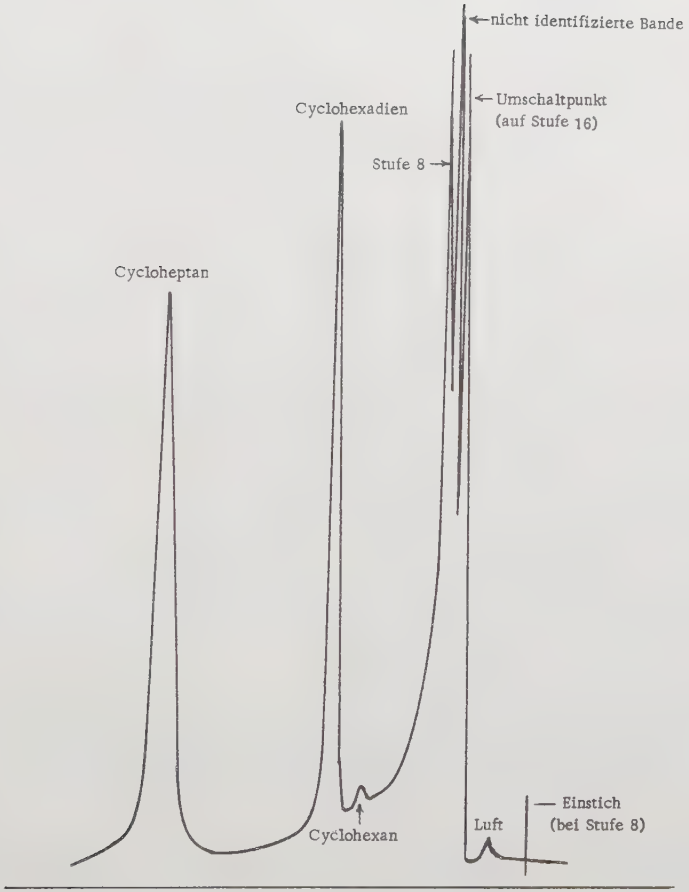


Abb. 7

Sonderfall der Hydrierung in Chinolin mit Pd als Katalysator: äquimolares Verhältnis von Sieben- und Sechsring.

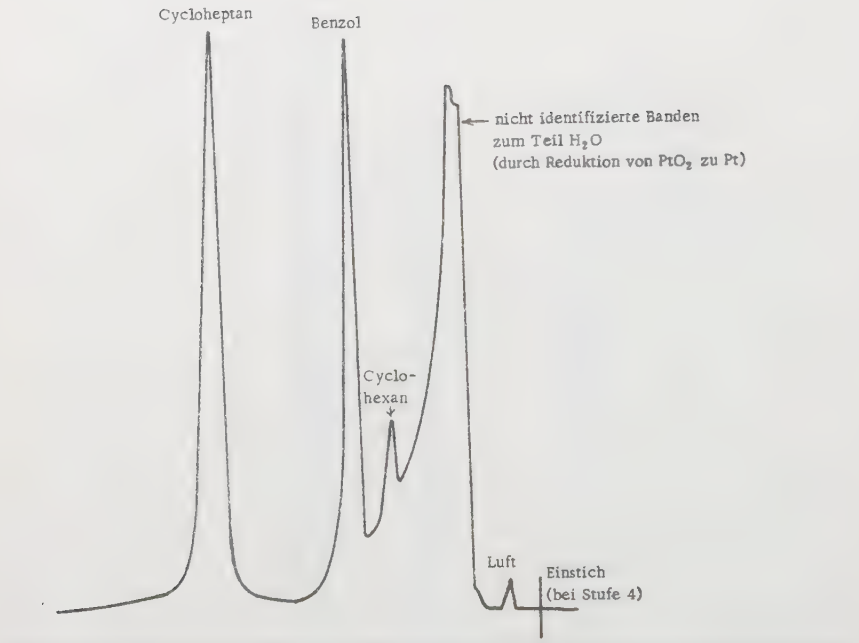


Abb. 8

Sonderfall der Hydrierung in Dekalin mit Pt als Katalysator: etwa äquimolares Verhältnis von Sieben- und Sechsring.

Faßt man die Ergebnisse der hydrierenden Spaltung des Komplexes zusammen, so schließen auch sie die Struktur I (vgl. Abb. 4) aus. Bei den weiteren zur Diskussion gestellten Ringstrukturen lassen sie II gegenüber III, IV und V als viel wahrscheinlicher erscheinen. Gegen III spricht, daß es nicht ein einziges Mal gelungen ist, auch nur geringe Mengen Methyl-cyclopentan nachzuweisen, das bei Existenz eines Methyl-cyclopentadienyl-Liganden als Hydrierungsprodukt zu erwarten wäre. Im Falle IV hätte eigentlich Cyclohexadien oder Cyclohexan viel häufiger gefunden werden müssen, während für V wenig verständlich wäre, wie durch hydrierende Abspaltung Cyclohexadien und Benzol entstehen soll.

Die abschließend durchgeführte massenspektroskopische Untersuchung der Verbindung [+)] lieferte einige weitere, sehr wertvolle Daten zur Strukturaufklärung. Zwar gelang es nicht, ein Molekülspektrum aufzunehmen, was durch die schon mehrmals erwähnte thermische Labilität des Komplexes bedingt sein mag; aber auch die Massenzahlen der erhaltenen Bruchstücke ergaben wichtige Hinweise. Die Messungen wurden bei Temperaturen zwischen 70 und 130° mit einer Ionenquelle von 70 eV durchgeführt. Die Höhe der im Spektrum aufgezeichneten Banden änderte sich dabei in Abhängigkeit von der Temperatur. Im einzelnen wurden gefunden in dem hier interessierenden Bereich die Massenzahlen einer C_6-Gruppe mit den Werten 77 (C_6H_5, Intensität stark), 78 (C_6H_6, schwach), 79 (C_6H_7, immer sehr stark), 80 (C_6H_8, schwach) sowie die einer C_7-Gruppe bei 91 (C_7H_7, stark), 92 (C_7H_8, mittelstark), 93 (C_7H_9, schwach) und 94 (C_7H_{10}, stark). Wenn auch die hier beobachtete Aufspaltung innerhalb der beiden Gruppen noch nicht zu erklären war, so konnte doch auf das Vorhandensein gleicher Mengen von Kohlenwasserstoffen mit sechs und sieben C-Atomen geschlossen werden, wie es für die Zersetzungsprodukte eines Komplexes mit je einem Sechs- und Siebenring am Chrom zu erwarten ist.

Vergleicht man also die aus der Massenspektroskopie und der hydrierenden Abspaltung der Ringe abgeleiteten Aussagen miteinander, so wird die Wahrscheinlichkeit der Struktur II (vgl. Seite 35) noch weiter verstärkt. Nach allen im Augenblick vorliegenden Informationen darf daher dem in dieser Arbeit beschriebenen neuen Chrom-Komplex vorerst die Struktur eines Cyclohexadienylchrom(I)-cycloheptatriens zugesprochen werden.

[+)] Für die Durchführung dieser Messungen sei den Atlas-Werken, Bremen, herzlichst gedankt.

D. Experimenteller Teil

I. Die Bestimmung der Verbrennungswärmen

1. Allgemeine Bemerkungen zur Meßmethodik

Die Verbrennungswärmen wurden mit Hilfe des IKA-Kalorimeters der Firma Janke u. Kunkel, Staufen i.Br., ermittelt. Das wichtigste Teilstück dieser Apparatur ist die zweiteilige Kalorimeterbombe aus V2A-Stahl. Die Bombe wird nach gründlichem Durchspülen mit reinem O_2 bis zu einem Druck von 30 atü gefüllt. Die Verbrennung erfolgt über elektrische Zündung. Man mißt die Temperaturerhöhung einer Wassermenge von bekanntem Gewicht mit Hilfe eines Beckmannthermometers, das eine Genauigkeit der Ablesung bis auf $0.0005^{\circ}C$ gestattet. Das eigentliche Kalorimetergefäß, welches die Bombe, das Thermometer und einen Rührer aufnimmt, ist von einem mit Wasser gefüllten Mantel umgeben, der mit einem Thermostaten in Verbindung steht. Die Messung wird gegen die konstant gehaltene Temperatur des Kalorimetermantels durchgeführt. Ein Deckel sorgt dafür, daß der Wärmeaustausch mit der Umgebung möglichst gering bleibt.

Für die spätere Berechnung von "Bindungswärmen" stellt man zweckmäßig die Manteltemperatur auf $25^{\circ}C$ ein und wählt die Anfangstemperatur der Messung soweit unter $25^{\circ}C$, daß die Endtemperatur etwa im gleichen Abstand darüber liegt (sog. Rumfordscher Kniff). Es gelingt auf diese Weise, die in jedem Fall notwendige Korrektur des Wärmeaustausches niedrig zu halten. Weiter sind die Kaliber- und Fadenkorrektur zu erwähnen. Die erstere berücksichtigt Unregelmäßigkeiten der mit Quecksilber gefüllten Kapillare des geeichten Beckmannthermometers; die andere, von größerem Einfluß, beruht darauf, daß der aus dem Kalorimeter herausragende Teil des Thermometers Raumtemperatur annimmt.

Zur Eichung des Kalorimeters wurde Benzoesäure des "Bureau of Standards" verwendet, mit einer Verbrennungswärme von 6323 cal/g bei Wägung in Luft. Zu einer Pastille gepreßt und mit einem Eisendraht für die elektrische Zündung versehen (konstante Verbrennungswärme: 1.4 cal/cm), wurde sie vorsichtig in ein am Deckel der Bombe befestigtes Quarzschälchen eingeführt. Die Berechnung des Wasserwertes mit allen erforderlichen Korrekturen erfolgte nach

Angaben von ROTH [33]. In Abweichung zu dem sonst allgemein üblichen Verfahren wurde kein Wasser in die Bombe gegeben, um die Washburn-Korrektur [34] unter der Meßgenauigkeit von 0.1 % zu halten.

Die zu untersuchenden Aromaten-Metall-Komplexe waren alle sehr luftempfindlich, so daß sie in der Bombe bis zum Augenblick der Zündung gegen Oxydation geschützt werden mußten. Versuche in diesem Sinne mit Gelatinekapseln schlugen fehl, da diese nur schlecht abgedichtet werden konnten. Wenn sie jedoch wirklich dicht waren, zerplatzten sie meistens bei Zugabe des Sauerstoffs in der Bombe. Als großer Nachteil der Gelatinekapseln erwies sich auch, daß sie stark hygroskopisch sind und in einem Raum mit konstanter Feuchtigkeit aufbewahrt werden müssen. WILKINSON verwendete z.B. das niedrig schmelzende Thymol, um Di-benzol-chrom(0) gegen die Berührung mit Sauerstoff abzuschirmen [35]. Vermutlich ergeben sich aber hier zusätzliche Schwierigkeiten bei der Substanzeinwaage.

Die zur Verbrennung bestimmten Aromaten-Metall-Komplexe wurden bei den nachfolgenden Versuchen unter Argon in kleinen Glaskugeln eingeschlossen. Das Edelgas wurde an Stelle von Stickstoff verwendet, da die in der Bombe vorkommenden hohen Temperaturen (sie können kurzzeitig 2000°C betragen) die Bildung von Stickoxyden begünstigen. Das Glas wurde so dünn geblasen, daß es gerade noch dem Druck von 30 atü standhielt, nach Zündung einer Hilfssubstanz (Benzoesäure oder ein flüssiges Paraffin von bekannter Verbrennungswärme) jedoch sofort zersprang. Leider blieb dabei in den meisten Fällen die Verbrennung trotzdem unvollständig, so daß eine große Zahl von Messungen erforderlich war. Man darf annehmen, daß die höchsten Werte die richtigen sind, wenn sie sich öfters wiederholen. Es ist aber in jedem Fall zu prüfen, ob hohe Verbrennungswärmen nicht durch Verkohlen von Gummidichtungen im Deckel der Bombe verursacht sind. Das ist nicht immer zu vermeiden, da nach dem Platzen der Glaskölbchen die Verbrennung manchmal zu heftig und beinahe explosionsartig einsetzt. Um mit Sicherheit eine Reihe guter Werte zu erhalten, benötigt man im allgemeinen mindestens 15, nicht selten sogar mehr als 30 Messungen. Der Substanzbedarf bewegte sich bei den hier besprochenen Aromaten-Metall-Komplexen von 3 bis 5 g für die ganze Meßreihe. Für die einzelne Verbrennung werden 150 bis 250 mg benötigt. Von der Hilfssubstanz sollte gerade so viel genommen werden, daß die Temperatur im Kalorimeter um 1.5 bis 2°C ansteigt. Wenn die Verbrennung eine zu große Wärmemenge freisetzt, besteht die Gefahr, daß Dichtungen verschmoren. Die Glaskugeln machen

auch noch geringe Korrekturen im Wasserwert notwendig. Voraussetzung ist die Kenntnis ihres Leergewichtes und der spezifischen Wärme des Glases.

2. Meßreihen

In den folgenden Tabellen wird in der Spalte Fe + HNO_3 berücksichtigt, daß außer durch Verbrennung des Eisendrahtes auch bei Bildung von HNO_3 aus restlichem in der Bombe verbliebenem Stickstoff Wärme frei wird. Der verwendete Sauerstoff enthält nämlich stets etwas Stickstoff, da er aus flüssiger Luft fraktioniert ist. Bei den hohen Temperaturen der Verbrennung entsteht NO, das sich mit Sauerstoff und Wasser rasch zu HNO_3 umsetzt. Für die hier beschriebenen Messungen ergab sich im Durchschnitt eine Korrektur von 0.5 cal.

a. Di-pseudocumol-chrom(0)

Tabelle 13

Eichung des Kalorimeters:

Einwaage (in g)	korrig.Temp. (in °C)	Fe + HNO_3 (in cal)	Wasserwert (in cal/°C)
0.5950	1.4875	18.3	2541.5
0.6188	1.5503	20.1	2536.8
0.6383	1.5985	21.2	2538.1
0.6156	1.5377	18.5	2543.3
0.6194	1.5499	19.8	2539.7
0.6265	1.5655	18.0	2541.9
0.6268	1.5650	13.5	2541.1

Mittlerer Wasserwert: 2540.3 ± 0.8 cal/°C

Zusammen mit dem Wasserwert der Glaskölbchen, die als Schutz gegen Oxydation dienen, ergibt sich als Summe 2540.5 ± 0.8 cal/°C.

Tabelle 14

Die Verbrennungswärme von $Cr(1.2.4\text{-}C_6H_3(CH_3)_3)_2$:

$Cr(C_9H_{12})_2$ (in g)	Benzoesäure (in g)	korrig.Temp. (in °C)	Fe + HNO_3 (in cal)	Verbrennungswärme (cal/g)
0.1777	0.2022	1.1408	20.4	9001.1
0.2883	0.1538	1.4126	18.2	9011.4
0.3045	0.2049	1.6003	19.9	9032.5
0.2284	0.2360	1.4060	20.1	9017.5

Ergebnis: $\Delta E = -9015.6 \pm 6.6$ cal/g = -2636.0 ± 1.9 kcal/Mol

b. Di-benzol-molybdän(0)

Tabelle 15

Eichung des Kalorimeters:

Einwaage (in g)	korrig.Temp. (in °C)	Fe + HNO_3 (in cal)	Wasserwert (in cal/°C)
0.6272	1.5707	19.0	2537.0
0.6244	1.5616	20.1	2541.1
0.6343	1.5860	20.1	2541.5
0.6253	1.5641	18.3	2539.5
0.6340	1.5834	17.7	2542.9
0.6057	1.5181	19.9	2535.9

Mittlerer Wasserwert: 2539.7 ± 1.1 cal/°C

Zusammen mit dem Wasserwert der Glaskölbchen, die als Schutz gegen Oxydation dienen, ergibt sich als Summe 2540.0 ± 1.1 cal/°C.

Tabelle 16

Die Verbrennungswärme von $Mo(C_6H_6)_2$:

$Mo(C_6H_6)_2$ (in g)	Benzoesäure (in g)	korrig.Temp. (in °C)	Fe + HNO_3 (in cal)	Verbrennungswärme (cal/g)
0.2832	0.2026	1.3179	19.9	7070.3
0.1352	0.3405	1.2322	19.0	7084.3
0.2402	0.2691	1.3499	19.1	7111.2
0.1878	0.2735	1.2122	19.8	7081.5

Ergebnis: $\Delta E = -7086.6 \pm 8.7$ cal/g = -1787.1 ± 2.2 kcal/Mol

c. Di-benzol-vanadin(0)

Diese und die beiden folgenden Verbrennungswärmen stützen sich auf den in Tabelle 15 berechneten Wasserwert von 2540.0 cal/°C. Außerdem wurde bei dieser und den folgenden Messungen als Hilfssubstanz an Stelle von Benzoesäure ein flüssiges Paraffin bekannter Verbrennungswärme (11010 cal/g) [36] verwendet.

Tabelle 17

Die Verbrennungswärme von $V(C_6H_6)_2$:

$V(C_6H_6)_2$ (in g)	Paraffin (in g)	korrig.Temp. (in °C)	Fe + HNO_3 (in cal)	Verbrennungswärme (cal/g)
0.3862	0.1751	2.0350	19.6	8341.2
0.2691	0.2571	2.0045	19.9	8327.0
0.2389	0.2851	2.0315	19.9	8376.3
0.2930	0.2568	2.0866	21.5	8365.5
0.2575	0.2952	2.1344	21.5	8348.3

Ergebnis: $\Delta E = -8351.7 \pm 8.8$ cal/g = -1730 ± 1.8 kcal/Mol

d. Di-cyclopentadienyl-chrom(II)

Tabelle 18

Die Verbrennungswärme von $Cr(C_5H_5)_2$:

$Cr(C_5H_5)_2$ (in g)	Paraffin (in g)	korrig. Temp. (in °C)	Fe + HNO_3 (in cal)	Verbrennungswärme (cal/g)
0.3380	0.2283	1.8603	21.5	8069.2
0.2104	0.1859	1.4850	19.8	8105.0
0.3276	0.1831	1.8362	19.8	8022.5
0.2174	0.2659	1.8489	19.8	8044.2

Ergebnis: $\Delta E = -8060.2 \pm 17.7$ cal/g $= -1468.4 \pm 3.2$ kcal/Mol

e. Cyclopentadienyl-benzol-chrom(I)

Tabelle 19

Die Verbrennungswärme von $(C_5H_5)Cr(C_6H_6)$:

$(C_5H_5)Cr(C_6H_6)$ (in g)	Paraffin (in g)	korrig. Temp. (in °C)	Fe + HNO_3 (in cal)	Verbrennungswärme (cal/g)
0.2836	0.2283	1.9002	21.5	8079.7
0.2746	0.2209	1.8455	19.4	8143.1
0.2737	0.1629	1.5822	21.5	8055.9
0.1878	0.3057	1.9274	19.8	8040.5

Ergebnis: $\Delta E = -8079.8 \pm 22.6$ cal/g $= -1577.3 \pm 4.4$ kcal/Mol

II. Präparate

1. Ausgangssubstanzen für die Verbrennungswärmen

Seit der erstmaligen Darstellung von Di-pseudocumol-chrom(0) [21], Di-benzol-molybdän(0) [37], Di-cyclopentadienyl-chrom(II) [38] und Cyclopentadienyl-benzol-chrom(I) [39] sind für die meisten dieser π-Komplexe verbesserte präparative Vorschriften bekannt geworden. Die für Di-pseudocumol-chrom(0) ursprünglich gefundene geringe Ausbeute [21] konnte von S. SCHREINER auf über 40% vergrößert werden, dadurch, daß er in jeder Phase der Reaktion unter Stickstoff arbeitete [40]. Sie läßt sich sicher noch weiter erhöhen, wenn man die Ergebnisse neuerer Untersuchungen über Di-benzol-chrom(0) [41] und Di-benzol-molybdän(0) [42] berücksichtigt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde so auch die ursprüngliche Vorschrift für Di-benzol-vanadin(0) [43] durch Anwendung tiefer Temperaturen bei der Hydrolyse und Einsatz eines großen Überschusses an Aluminiumchlorid verbessert.

Die Darstellung von Di-benzol-vanadin(0)

In einen 1-Ltr.-Dreihalskolben, der mit Rührer und einem Rückflußkühler mit angeschlossenem Hg-Überdruckventil ausgestattet ist, gibt man 11 g (0.4 Mol) getrocknetes Al-Pulver, 120 g (0.9 Mol) pulverisiertes $AlCl_3$ sowie 500 ml abs. N_2-gesättigtes Benzol, setzt einen Tropftrichter mit Druckausgleichsrohr auf und macht die Apparatur durch abwechselndes Evakuieren und Einleiten von N_2 luftfrei. In den Tropftrichter füllt man im schwachen N_2-Gegenstrom eine Lösung von 20 ml (36 g; 0.19 Mol) VCl_4 (dargestellt durch Überleiten von Cl_2 über reines, pulverisiertes Metall in der Wärme und aufbewahrt unter trockenem N_2) in 200 ml abs. N_2-gesättigtem Benzol.

Man läßt die rotbraune C_6H_6/VCl_4-Lösung unter Rühren im Laufe von drei Stunden in den zuvor zum Sieden erhitzten Kolbeninhalt zutropfen und rührt weitere 15 Stunden unter mäßigem Rückfluß. Schon bald fällt ein goldgelber Niederschlag aus, der mit Fortschreiten der Reaktion stetig an Menge zunimmt. Gegen Ende der Umsetzung zeigt auch die benzolische Lösung diese Farbe.

Nach Abkühlen unter N_2 auf Raumtemperatur ersetzt man Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer durch Schliffstopfen und einen Kernaufsatz und engt den Inhalt des Kolbens im Wasserstrahlvakuum zur Trockne ein. Der feste Rückstand wird in ein N_2-gefülltes Schlenkrohr übergeführt.

Inzwischen hat man in einem 2-Ltr.-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und N_2-Ansatz 1 Ltr. einer 30proz. wäßrigen Kalilauge nach Zugabe von 70 g $Na_2S_2O_4$ unter starkem Rühren und N_2-Schutz (es ist ratsam, von vornherein für die Lösung N_2-gesättigtes Wasser zu nehmen) auf -10°C vorgekühlt. Dann wird der Inhalt des Schlenk-Rohrs portionsweise innerhalb von drei Stunden unter N_2 zugegeben. Dabei ist besonders darauf zu achten, daß die Temperatur nicht über -5°C ansteigt und lebhaft gerührt wird. An der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt sich das hydrolytisch gebildete $V(C_6H_6)_2$ allmählich als dunkelbraune schaumige Masse.

Sobald die Suspension Raumtemperatur angenommen hat, gibt man unter kräftigem Rühren 800 ml N_2-gesättigtes Benzol zu, stellt nach 10 Minuten den Rührer ab und wartet, bis sich die Phasen getrennt haben. Die tief braun gefärbte benzolische Schicht wird über einen PVC-Schlauch und eine G3-Fritte in ein luftfreies 2-Ltr.-Schlenkrohr gesaugt. Das Verfahren wird so oft wiederholt, bis schließlich neu zugesetztes Benzol auch bei längerem Rühren ungefärbt bleibt und alles $V(C_6H_6)_2$ extrahiert ist. Um das Verstopfen der Fritte zu verhindern, wird die Filterplatte am besten mit einer dicken Schicht Glaswolle bedeckt. Die gesammelten Auszüge werden mit $CaCl_2$ getrocknet und im Schlenk-Rohr bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingeengt.

Der Rückstand wird in ein geräumiges Sublimationsgefäß übergeführt und im Hochvakuum auf 130°C erhitzt. Da neben dem gewünschten Produkt bei der Sublimation gewisse Mengen eines Öls entstehen, neigt man das Gefäß so nach unten, daß das Öl von den Kristallen abfließen kann [43]. Man erhält $V(C_6H_6)_2$ in schwarzen, durch geringe Mengen des Öls noch verunreinigten Kristallen. Zur weiteren Reinigung sublimiert man diese noch zweimal bei 130°C und wäscht auf einer G3-Fritte mit N_2-gesättigtem Pentan oder kristallisiert aus N_2-gesättigtem Toluol (etwa 1g/200 ml) um. $V(C_6H_6)_2$ löst sich in Toluol viel besser als in Pentan oder Hexan und kann bei -178°C (Kältebad von Trockeneis in Methanol) zum größten Teil wieder ausgefroren werden.

Die Ausbeute nach der ersten Sublimation beträgt 14 bis 18 g, d.h. 36 bis 46% der Theorie, bezogen auf VCl_4. Bei der weiteren Reinigung durch Sublimieren oder Umkristallisieren wird die Verbindung zu über 90% wiedergewonnen.

2. Die Umsetzung von Chrom(III)-chlorid mit Äthyl-Grignard und Cycloheptatrien

a. Die Ausgangssubstanzen

Zur Gewinnung reinen Cycloheptatriens werden etwa 150 ml des von der Firma Shell (Deutsche Shell A.G., Hamburg) zu beziehenden Cycloheptatrien-Rohproduktes mit einigen Siedesteinchen in einen 250 ml-Kolben gegeben. Man setzt eine 50 cm lange Kolonne darauf (verwendet wurde eine sog. Vigoureux-Kolonne) und erwärmt den Kolbeninhalt zuerst auf 120°C. Nach Beginn des Rückflusses am Kolonnenkopf wird der hauptsächlich Bicycloheptadien enthaltende Vorlauf aufgefangen, während gleichzeitig das Thermometer innerhalb von zwei bis drei Stunden von 85° auf 113-114.5°C steigt. Man erhöht die Temperatur des Heizbades dabei allmählich auf 150°C. Es folgt die Cycloheptatrien-Hauptfraktion, von der in weiteren drei Stunden 50-60 ml übergehen. Die Temperatur am Kolonnenkopf bleibt konstant bei 113-114.5°, solange das in der siedenden Rohflüssigkeit befindliche und dort immer mehr angereicherte Dicyclopentadien nicht in leicht flüchtiges, monomeres Cyclopentadien (K_p 41° bei 760 mm Hg) aufspaltet. Die Zersetzung des Dicyclopentadiens, die im allgemeinen plötzlich einsetzt, zeigt sich in einem Absinken der Temperatur am Thermometer des Kolonnenkopfes bei gleichbleibend starkem Rückfluß. Die Destillation kann dann nicht mehr weitergeführt werden. Da die Spaltung des Dicyclopentadiens auch bei vorsichtigem Arbeiten, d.h. wenn das Ölbad nicht über 150° hinaus erhitzt wird, nie ganz zu verhindern ist, enthält die Cycloheptatrien-Fraktion immer etwas monomeres Cyclopentadien. Man läßt sie daher zur weiteren Reinigung dieselbe Kolonne noch einmal durchlaufen, unter den gleichen Bedingungen wie bei der ersten Destillation. Die Ausbeute beträgt 30-40 ml reines Cycloheptatrien (97proz. nach gaschromatographischer Analyse), das für die Umsetzung mit $CrCl_3$ und Äthyl-Grignard verwendet werden kann.

Der Äthyl-Grignard wird unter N_2 in der sonst üblichen Weise dargestellt. Man läßt eine Lösung von 32 ml (0.42 Mol) Äthylbromid in 50 ml absolutem Äther zu 10 g Mg-Spänen (0.41 g-Atom) in 50 ml abs. Äther tropfen, die sich in einem 250ml-Kolben mit N_2-Ansatz und Rückflußkühler befinden. Damit die Reaktion anspringt, genügt es, am Anfang 10 ml der Lösung in den Kolben zu geben und kurzzeitig zu erwärmen. Später soll sich die Tropfgeschwindigkeit nach der Stärke des Ätherrückflusses richten. Die fertige, schwärzlich gefärbte Grignard-Lösung wird unter N_2 aufbewahrt.

b. Reaktion und Aufarbeitung

Es sei darauf hingewiesen, daß vom Einfüllen der Ausgangsverbindungen an über die Reaktion bis zur Isolierung des sauberen Produktes stets unter Stickstoff gearbeitet werden muß, auch dort, wo es in der Vorschrift nicht besonders hervorgehoben wird.

Die Apparatur für die Reaktion setzt sich zusammen aus 500 ml-Dreihalskolben, KPG-Rührer, Rückflußkühler mit angeschlossenem Hg-Rückschlagventil, Einfüllstutzen mit N_2-Anschluß. Nach wiederholtem Evakuieren und Einleiten von N_2 werden 10 g wasserfreies, sublimiertes $CrCl_3$ (0.07 Mol), 100 ml absoluter Äther und 35 ml (etwa 0.4 Mol) reines Cycloheptatrien eingefüllt. Dann setzt man auf den Einfüllstutzen einen 250ml-Tropftrichter mit Druckausgleichsrohr und preßt durch einen PVC-Schlauch mit Hilfe von N_2 die Grignard-Lösung hinein. Diese soll im Verlauf von drei Stunden unter starkem Rühren in den Kolben tropfen, während von außen durch eine UV-Lampe bestrahlt wird. Zu Beginn der Reaktion zeigt sich ein gelber Niederschlag, der jedoch bald wieder verschwindet. Unmittelbar danach nimmt die Flüssigkeit im Kolben eine braune Farbe an, die sich immer mehr verstärkt und schließlich in dunkelbraun bis schwarz übergeht. Von Anfang an ist am Hg-Rückschlagventil eine Gasentwicklung zu beobachten, die erst abklingt, wenn die ganze Grignard-Lösung zugegeben worden ist. Man rührt noch zwei bis drei Stunden unter UV-Bestrahlung weiter, läßt dann abkühlen und ersetzt Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer durch Schliffstopfen.

Inzwischen ist ein 1-Ltr.-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und N_2-Anschluß luftfrei gemacht und darin etwa 30 ml einer konz. Lösung von NH_4Cl in N_2-gesättigtem Wasser bereitet worden. Man kühlt von außen durch Eiswasser und drückt unter starkem Rühren durch einen PVC-Schlauch die schwarzbraune Reaktionslösung in kleinen Portionen zum Wasser, damit die Wärme gut abgeführt werden kann, die durch Hydrolyse der überschüssigen Grignard-Verbindung frei wird und rührt dann noch eine Zeitlang weiter, bis kein Äther-Rückfluß mehr zu beobachten ist. Die ätherisch-wässrige Suspension entmischt sich anschließend nur langsam. An der Schichtengrenze abgelagerter Schaum läßt in den meisten Fällen keine klare Trennungslinie zwischen organischer und wässriger Phase erkennen. Die vollständige Gewinnung der organischen Lösung ist daher nur durch einen weiteren Arbeitsgang möglich.

Dazu ist unterhalb einer Fritte mit G3-Filterplatte vom Durchmesser 4 cm und einem Fassungsvermögen von mindestens 300 ml, die zudem den Anforderungen für das Arbeiten unter Luftausschluß genügen soll, ein 500ml-Scheidetrichter mit N_2-Anschluß angesetzt worden. Die Frittenplatte (G3 mit 3-4 cm Durchmesser) wird mit einer dicken Schicht Glaswolle bedeckt. Man macht in üblicher Weise durch Evakuieren und Einleiten von N_2 luftfrei und drückt aus dem 1-Ltr.-Dreihalskolben die ätherische Lösung durch einen PVC-Schlauch mit Hilfe von N_2 in die Fritte, wobei Schaum und geringe Mengen der wässrigen Schicht mitgerissen werden dürfen. Der Inhalt der Fritte wird dann sehr vorsichtig in den Scheidetrichter abgesaugt. Dem 1-Ltr.-Kolben führt man anschließend wieder 100-150 ml N_2-gesättigten Äther oder auch Pentan zu, rührt einige Minuten, wartet die Schichtentrennung ab, drückt die org. Lösung in die Fritte hinüber und saugt von dort in den Scheidetrichter ab. Dieses Verfahren (Zugabe von Äther, Rühren usw.) wiederholt man ein weiteres Mal. Im Scheidetrichter setzt sich die mitgerissene wässrige Lösung klar unterhalb der organischen Phase ab. Sie kann leicht abgelassen werden. Die schwarzbraune ätherische Lösung wird mit $CaCl_2$ getrocknet und in ein N_2-gefülltes Schlenkrohr übergeführt. Nach dem Absaugen des Äthers im Wasserstrahlvakuum bleibt ein schwarzbrauner, zäher Brei zurück, der noch 1-2 Stunden im Hochvakuum belassen wird, damit auch die letzten Reste nicht umgesetzten Cycloheptatriens abdestillieren.

Eine 120-150 cm lange Säule, mit einem Durchmesser von 2.5 cm, die oben und unten mit Hähnen versehen, also für das Arbeiten unter N_2 eingerichtet ist, wird mit N_2-gesättigtem Pentan und Al_2O_3 für Chromatographie der Aktivitätsstufe 3 gefüllt. Zu diesem Zweck ist neutrales Al_2O_3 für Chromatographie eine Stunde am Hochvakuum bei 200°C erhitzt und luftfrei gemacht worden. Nach dem Erkalten im Hochvakuum sättigt man es mit N_2 und bringt es durch Zugabe von 6% (Gewichtsprozente) N_2-gesättigtem Wasser auf die gewünschte Aktivitätsstufe 3.

Man chromatographiert die Lösung des Rohproduktes in 20-30 ml N_2-gesättigtem Pentan. Auf der Säule erfolgt schnell eine Trennung in einen grünen Vorlauf und eine rotbraune Hauptfraktion, die am Anfang mehr rot, am oberen Ende mehr braun gefärbt ist. Später ist noch ein schwacher, gelbbrauner Nachlauf zu beobachten. Da die Tropfgeschwindigkeit nicht zu groß sein darf (die Zonen ziehen sich sonst zu sehr auseinander) dauert es 10-12 Stunden, bis die Hauptfraktion die Säule durchlaufen hat. Die Trennung vom grünen Vorlauf ist bis dahin gelungen. Die rotbraune Hauptzone wird zu etwa 90% (der Anfang wird verworfen)

in einem Schlenkrohr gesammelt. Man hängt ans Wasserstrahlvakuum und dampft auf ein Volumen von 20-30 ml ein. Wenn es nicht möglich ist, sofort weiterzuarbeiten, wird das Pentan ganz abgezogen, da in der Lösung die Gefahr der Zersetzung größer ist.

Die tief rotbraune Pentan-Lösung (20-30 ml) wird mit Hilfe derselben neugefüllten Säule unter denselben Bedingungen wie beim ersten Mal noch einmal chromatographiert, um ein ganz reines Produkt zu erhalten. Eine weitere Aufspaltung der rotbraunen Zone, die in ihrer Farbe jetzt völlig einheitlich ist, läßt sich nicht mehr feststellen. Auch in diesem Falle entnimmt man schließlich der Säule 90% der gesamten Menge (ohne Anfang der Zone) und dampft die in einem Schlenkrohr aufgefangene Lösung an der Wasserstrahlpumpe ein. Übrig bleibt eine rotbraune Kristallmasse, die durch geringe Mengen eines hellroten Öls noch verunreinigt ist.

Man löst den Inhalt des Schlenkrohr in möglichst wenig N_2-gesättigtem Pentan und erhält durch Ausfrieren im Trockeneis/Methanol-Kältebad einen Kristallniederschlag, der mit Hilfe einer Tauchfritte mit Filterplatte G3 vom Durchmesser 2 cm (die Filterplatte wird hier durch das Kältebad direkt gekühlt) von der Mutterlauge zu trennen ist. Man wäscht auf der Fritte ein- bis zweimal mit sehr wenig N_2-gesättigtem, kaltem Pentan, das der Mutterlauge zugesellt wird. Die sauberen Kristalle werden in einem Schlenkrohr einen halben Tag bei Raumtemperatur ans Hochvakuum gehängt und später unter N_2 im Dunkeln aufbewahrt.
Die Ausbeute schwankt stark und beträgt maximal 1 g.

Aus der Mutterlauge lassen sich auf dem gleichen Wege noch einmal bis 250 mg gewinnen. Man verwendet am günstigsten eine Tauchfritte mit geringerem Inhalt und kleinerer Filterplatte (etwa 1 cm Durchmesser) als beim ersten Umkristallisieren.

Um ein analysenreines Präparat zu erhalten, muß man die rotbraunen Kristalle noch einmal in der oben geschilderten Weise lösen, ausfrieren, waschen und trocknen. Die Ausbeute beträgt danach insgesamt 0.8-1 g, also 6-7% der Theorie, bezogen auf Chrom(III)-chlorid, wenn man die Summenformel $CrC_{13}H_{15}$ annimmt.

		C	H
$CrC_{13}H_{15}$	ber.	69.93%	6.77%
$CrC_{13}H_{16}$	ber.	69.62%	7.19%
	gef.	69.96%	7.01%

(Mittelwert aus 10 Analysen)

E. Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit wurden die Verbrennungswärmen einiger Aromaten-Metall-Komplexe bestimmt und daraus Bildungswärmen berechnet.

Die als ΔE (Änderung der Inneren Energie) gemessenen und auf ΔH (Änderung der Enthalpie) umgerechneten Verbrennungswärmen lagen für die einzelnen "sandwich"-Verbindungen bei den folgenden Werten (in kcal/Mol):

	$\Delta H_{verbr.}$
Di-pseudocumol-chrom(0)	-2640 ± 2
Di-benzol-molybdän(0)	-1790 ± 2
Di-benzol-vanadin(0)	-1733 ± 2
Di-cyclopentadienyl-chrom(II)	-1470 ± 4
Cyclopentadienyl-benzol-chrom(I)	-1579 ± 4

Daraus ließen sich als Bildungswärmen berechnen: die sog. Standard-Bildungswärme ΔH^0_{298}, als Bildungsenthalpie des Komplexes in der bei 25° und 1 Atm vorliegenden Form, bezogen auf festen Kohlenstoff, molekularen Wasserstoff und festes Metall; weiter die Bildungsenthalpie des gasförmigen Komplexes, die durch das Symbol $\Delta H^0_{298\,g}$ gekennzeichnet wird und sich von der Standard-Bildungswärme ΔH^0_{298} nur durch die Sublimationswärme der "sandwich"-Verbindung unterscheidet und schließlich die als "Bindungswärme" definierte sog. Bildungswärme im Gaszustand für die Reaktion des gasförmigen Metalls mit den auf den Zustand der gasförmigen freien Ringe umgerechneten Metall-Liganden zum gasförmigen Aromaten-Metall-Komplex bei 25° und 1 Atm. Diese letztere Enthalpieänderung sei mit dem Symbol $\Delta H^{L\text{-}Me}_{298\,g}$ bezeichnet.

Für die verschiedenen Bildungswärmen ergaben sich als ΔH-Werte (in kcal/Mol):

	ΔH^0_{298}	$\Delta H^0_{298\,g}$	$\Delta H^{L\text{-}Me}_{298\,g}$
Di-pseudocumol-chrom(0)	- 8	0	- 75
Di-benzol-molybdän(0)	+ 71	+ 94	-101
Di-benzol-vanadin(0)	+ 7	+ 16	-143
Di-cyclopentadienyl-chrom(II)	+ 52	+ 68	-114
Cyclopentadienyl-benzol-chrom(I)	+ 33	+ 50	-102

Aus den schon länger bekannten Verbrennungswärmen von Di-benzol-chrom(0) (ΔH = -1725±2 kcal/Mol) und Di-mesitylen-chrom(0) (ΔH = -2638±3kcal/Mol) wurden die Bildungswärmen neu berechnet.

	ΔH°_{298}	ΔH°_{298g}	ΔH^{L-Me}_{298g}
Di-benzol-chrom(0)	+ 51	+ 69	- 51
Di-mesitylen-chrom(0)	- 10	+ 6	- 68

Die Bildungsenthalpie ΔH°_{298g}, die im Gegensatz zur Standard-Bildungswärme ΔH°_{298} nicht durch die Gitterenergien der festen "sandwich"-Verbindungen beeinflußt wird, kann als Maßstab für die thermodynamische Stabilität des Komplexes genommen werden, bezogen auf die im Komplex enthaltenen Elemente in ihren Grundzuständen. Dabei ist zu bedenken, daß ΔH°_{298g} auch mit der Zahl der σ-Bindungen im Ringskelett zunimmt.

Es findet sich ein enger Zusammenhang zwischen der "Bindungswärme" ΔH^{L-Me}_{298g} und dem Energieinhalt der Ring-Metall-Bindung. Etwas problematischer bleibt dabei der Vergleich der ΔH^{L-Me}_{298g}-Werte von Sechs- und Fünfring-Metall-Komplexen, da bei den letzteren Verbindungen das Cyclopentadienyl-Radikal als Bezugssystem dient. Man findet hier eine starke Abhängigkeit der "Bindungswärme" vom Energieinhalt der π-Elektronen in den freien Ringen. Aus thermochemischen Daten läßt sich abschätzen, daß vom Benzol zum Cyclopentadienyl-Radikal die π-Elektronen um etwa 25 kcal/Mol energiereicher werden. Die Berücksichtigung dieser Größe ermöglicht die Berechnung der relativen thermodynamischen Stabilität der Ring-Metall-Bindung dieser Verbindungen.

Untersucht wurde ferner die Beeinflussung der "Bindungswärme" durch die als Promotionsenergie bezeichnete Energiedifferenz zwischen dem Valenzzustand der freien und dem der komplexgebundenen Metalle. Man kann dabei voraussetzen, daß sich eine Erhöhung dieser Promotionsenergie, die für eine Reihe von Metallen bekannt ist, in einer Erniedrigung der "Bindungswärme" auswirkt.

Im einzelnen lassen sich für die Ring-Metall-Bindung die folgenden Aussagen ableiten:

Die Zunahme der "Bindungswärme" von Di-benzol-chrom(0) zu Di-mesitylen-chrom(0) um 17 kcal/Mol ist ein Maßstab für die höhere thermodynamische Stabilität der Ring-Metall-Bindung im letzteren Komplex und zeigt eindeutig die Wirkung der Methylgruppen.

Die um 7 kcal/Mol größere "Bindungswärme" des Di-pseudocumol-chrom(0) gegenüber Di-mesitylen-chrom(0) dürfte durch die Fehlergrenze von ΔH_{298g}^{L-Me} bedingt sein, die in diesem Falle bei mindestens $\pm$5 kcal/Mol anzusetzen ist. Es war daher durch kalorimetrische Messungen nicht zu klären, ob Mesitylen (1.3.5-Trimethyl-benzol) wegen der symmetrischen Anordnung der Methylgruppen fester am Chrom gebunden ist als Pseudocumol (1.2.4-Trimethyl-benzol).

Der Anstieg der "Bindungswärme" vom Di-benzol-chrom(0) zum Di-benzol-molybdän(0) und Di-benzol-vanadin(0) um 50 bzw. 92 kcal/Mol ist gleichbedeutend mit der Zunahme der thermodynamischen Stabilität der Ring-Metall-Bindung und ist im ersteren Fall wohl zu deuten durch den starken Abfall der Promotionsenergie vom Chrom (184 kcal/Mol) zum Molybdän (133 kcal/Mol), während vom Chrom zum Vanadin (143 kcal/Mol) die Promotionsenergie zwar auch geringer wird, aber nicht in dem Maß, daß durch sie allein die große "Bindungswärme" des Di-benzol-vanadins(0) zu verstehen wäre.

Die Zunahme der "Bindungswärme" vom Di-benzol-chrom(0) zum Di-cyclopentadienyl-chrom(II) um 63 kcal/Mol und zum Cyclopentadienyl-benzol-chrom(I) um 51 kcal/Mol beruht im wesentlichen auf dem höheren Energieinhalt des π-Elektronensystems im Cyclopentadienyl-Radikal, verglichen mit Benzol. Durch Korrektur dieser Energiedifferenz (etwa 50 kcal für zwei Ringe) erhält man eine um jeweils 10-15 kcal/Mol wachsende thermodynamische Stabilität der Ring-Metall-Bindung in der Reihenfolge Di-benzol-chrom(0), Di-cyclopentadienyl-chrom(II), Cyclopentadienyl-benzol-chrom(I). Es sind jedoch hier trotz des gleichen Metalls Änderungen in den Promotionsenergien zu erwarten, da sich die Zentralmetalle ganz sicher im Valenzzustand unterscheiden. Wie weit in diesem Fall die Höhe der "Bindungswärme" auch auf die Promotionsenergien zurückgeführt werden kann, ist noch unbekannt.

Der präparative Teil der Arbeit war begonnen worden mit dem Ziel, durch die Reaktion von Äthyl-Grignard mit Chrom(III)-chlorid und Cycloheptatrien ein dem Di-benzol-chrom(0) entsprechendes diamagnetisches Bis-cycloheptatrien-chrom(0) darzustellen. Es entstand bei der Umsetzung jedoch eine paramagnetische Verbindung mit einem ungepaarten Elektron, die nach Analysen die Summenformel $CrC_{13}H_{15}$ besitzt. Ihr Molgewicht liegt bei 225 und schließt daher eine dimere Struktur aus.

Die Formel $CrC_{13}H_{15}$ läßt sich deuten durch Annahme eines Sechs- und eines Siebenringes als Liganden am Chrom, was eine teilweise Ringverengung während der Reaktion voraussetzt. Das IR-Spektrum beweist, daß Benzol im Komplex nicht vorhanden ist, gestattet aber darüber hinaus keine weiteren Aussagen. Anschließende Versuche zur Strukturaufklärung durch thermische und hydrierende Abspaltung der Ringe und Nachweis der Bruchstücke im Gaschromatographen brachten weitere wertvolle Ergebnisse. Der eine Ligand ist danach ganz sicher ein Siebenring. Dagegen war es nicht möglich, die Struktur des zweiten Liganden ganz eindeutig zu klären. Es spricht bei ihm jedoch viel für die Existenz eines geladenen Ringes, in Form eines Dienyls, so daß es sich bei dem dargestellten Chrom-Komplex mit großer Wahrscheinlichkeit um ein Cycloheptatrienchrom(I)-cyclohexadienyl handelt, ein Ergebnis, das auch durch massenspektroskopische Untersuchungen nachhaltig gestützt wird.

Literaturverzeichnis

1) S.A. MILLER, J.A. TEBBOTH, J.F. TREMAINE, J.chem.Soc. (London) 1952, 632
T.J. KEALY, P.L. PAUSON, Nature 168, 1039 (1951)

2) E.O. FISCHER, W. HAFNER, Z.Naturforsch. 10b, 665 (1955)

3a) E.O. FISCHER, S. SCHREINER, Chem.Ber. 91, 2213 (1958)

b) E.O. FISCHER, S. SCHREINER und A. RECKZIEGEL, Chem.Ber. 94, 258 (1961)

4) K.A. JELLINEK, Nature (London) 187, 871 (1960)

5) W.E. ABEL, M.A. BENNET, R. BURTON, G. WILKINSON, J.chem.Soc. (London), 1958, 4559

6) F. SCHERER, Diss. Univ. München (1961)

7) T.K. KELLY, Contribution to the data on theoretical metallurgy, U.S.Department of the Interior Bureau of Mines, Bulletin 383 (1935); vgl. "Landolt-Börnstein", 5. Aufl., 3. Ergänzungsband, S. 2712, Springer-Verlag, Berlin 1936

8) Circular of the National Bureau of Standards 500, "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties" (1952); vgl. "Handbook of Chemistry and Physics", 42. Aufl., S. 1882f., Verlag Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio 1960

9) "Selected Values of Physical and Thermodynamic Peoperties of Hydrocarbons and Related Compounds", Comprising the Tables of the American Petroleum Institute Research Project 44 Extant as of December 31, 1952, Carnegie Press, Pittsburgh, Pennsylvania 1953.

10) Berechnet aus Verbrennungswärmen nach: Bureau of Standards Journal of Resarch 2, 359 (1929), vgl. "Handbook of Chemistry and Physics", 42. Aufl., S. 1926, Verlag Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio 1960

11) F.A. COTTON, G. WILKINSON, J.Amer.chem.Soc. 74, 5464 (1952)

12a) M. Je. DJATKINA, Je. M. SCHUSTOROWITSCH, Sh.neorg.chim. 4, 402 (1959); C.A. 53, 17666c (1959)

b) Je. M. SCHUSTOROWITSCH, M. Je. DJATKINA, Sh.neorg.chim. 3, 2721 (1958); C.A. 54, 23845a (1960)

c) Je. M. SCHUSTOROWITSCH, M. Je. DJATKINA, Sh.neorg.chim. 4, 553 (1959); C.A. 53, 21342f (1959)

13) L.E. SUTTON, Chem.Bindung u. Molekülstruktur, Springer-Verlag 1961

14) R.S. BERRY, J.chem.Physics 35, 29 (1961)
15) O.W. STAROWSKIJ, J.T. STRUTSCHKOW, Doklady akad. nauk SSSR 135, 620 (1960)
16) C.A. COULSON, "Valence", 2. Aufl., Oxford Clarendon Press 1952, S. 252
17) F.A. COTTON, R.R. MONCHAMP, J.chem.Soc. (London), 1960, 533
18) Unveröffentlichte Arbeiten von G. BRENDEL, Univ. München
19) H.P. FRITZ, Habilitationsarbeit, Univ. München (1962)
20a) Je. M. SCHUSTOROWITSCH, M. Je. DJATKINA, Doklady akad. nauk SSSR, 128, 1234 (1959)
b) J. M. SCHUSTOROWITSCH, M. Je. DJATKINA, Doklady akad. nauk SSSR, 131, 113 (1960)
Für a) und b) vgl. C.A. 54, 10495g (1960)
21) E. RUCH, Tagungsber. 1955 d. Deutschen Chem. Ges. d. DDR, Akademie-Verlag, Berlin (1956), S. 125.
22) W. ZAPF, Diss. T.H. München (1958), S. 10
23) R.D. FISCHER, Chem.Ber. 93, 165 (1960)
24) E.O. FISCHER, S. SCHREINER, Chem.Ber. 92, 938 (1959)
25) J.P. MORTENSEN, Diss. T.H. München (1960)
26) F.A. COTTON, A.K. FISCHER, G. WILKINSON, J.Am.chem.Soc. 81, 800 (1959)
27) R.B. KING, F.G.A. STONE, J.Am.chem.Soc. 81, 5263 (1959)
28) S. BREITSCHAFT, Diplomarbeit, Univ. München, 1962
29) J.D. MUNRO, P.L. PAUSON, J.chem.Soc. (London), 1961, 3479
30) E.O. FISCHER, K. FICHTEL, Chem.Ber. 94, 1200 (1961)
31) J. MÜLLER, Diplomarbeit, Univ. München, 1962
32) E.O. FISCHER, H. BRUNNER, Z.Naturforsch. 16b, 405 (1961)
33) W. ROTH, Thermochemie, Sammlung Göschen, Band 1057, 2. Aufl.
34) FREDERIC D. ROSSINI, Experimental Thermochemistry, Interscience Publishers, Inc., New York (1956)
35) F.A. COTTON, A.K. FISCHER, G. WILKINSON, J.physic.Chem. 63, 154 (1959)
36) Produkt der Fa. Riedel de Haën, Seelze bei Hannover.
37) E.O. FISCHER, H.O. STAHL, Chem.Ber. 89, 1805 (1956)
38) E.O. FISCHER, W. HAFNER, Z.anorg.allg.Chem. 286, 146 (1956)
39) E.O. FISCHER, H.P. KÖGLER, Z.Naturforsch. 13b, 197 (1958)
40) Unveröffentlichte Arbeiten von S. SCHREINER
41) E.O. FISCHER, J. SEEHOLZER, Z.anorg.allg.Chemie 312, 244 (1961)
42) E.O. FISCHER, F. SCHERER, H.O. STAHL, Chem.Ber. 93, 2065 (1960)
43) E.O. FISCHER, H.P. KÖGLER, Chem.Ber. 90, 250 (1957)

Lebenslauf

Als Sohn des Ingenieurs Max Reckziegel und seiner Ehefrau Hilde, geb. John, wurde ich, Arno Reckziegel, am 19. April 1934 in Maxhütte/Oberpfalz geboren. Nach dem Umzug meiner Eltern ins Saargebiet besuchte ich ab 1940 in Dillingen/Saar die Volksschule, trat dort 1945 in das Realgymnasium ein und legte Juni 1954 die Reifeprüfung ab. Im Wintersemester 1954/55 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München. Hier legte ich im Mai 1957 die Diplom-Vorprüfung und im April 1959 die Diplom-Hauptprüfung ab. In der Zeit von Juni 1959 bis April 1960 fertigte ich unter Anleitung von Prof. Dr. E. O. Fischer meine Diplomarbeit an und im Anschluß daran bis Juli 1962 die vorliegende Dissertation.